

Elektronische Eigenschaften von oligonuklearen Phthalocyaninen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Physik

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Phys. Christian Litwinski

geboren am 12.11.1976 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:

Prof. Dr. Lutz-Helmut Schön

Gutachter:

1. Prof. Dr. Beate Röder
2. Prof. Dr. Oliver Benson
3. Prof. Dr. Dieter Wöhrle

eingereicht am: 08.07.2008

Tag der mündlichen Prüfung: 26.09.2008

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Einführung in die theoretischen Grundlagen und experimentellen Methoden</i>	5
2.1	Phthalocyanine	5
2.1.1	Elektronische Eigenschaften	8
2.1.2	Molekulare Symmetrie	11
2.1.3	Substitutionen an Phthalocyaninen	12
2.1.4	Kovalent gebundene Phthalocyanine	14
2.1.5	Anellierte dinukleare Phthalocyanine	16
2.1.6	Anellierte trinukleare Phthalocyanine	19
2.2	NH-Tautomerie in metallfreien Tetrapyrrolen	21
2.3	Theoretische Grundlagen zu Transferprozessen nach Lichtabsorption	24
2.3.1	Monomolekulare Deaktivierung	24
2.3.2	Bimolekulare Deaktivierung/ Energietransfer	26
2.4	Spektroskopische Methoden	33
2.4.1	Stationäre optische Spektroskopie	34
2.4.2	Zeitaufgelöste optische Spektroskopie	35
2.4.3	Modifikation und Erweiterung des TCSPC-Messplatzes	41
2.4.4	Molekülmechanische Rechnungen	55
3	<i>Ergebnisse der Untersuchungen an oligonuklearen Phthalocyaninen</i>	57
3.1	Synthesen	57
3.2	Mononukleare Phthalocyanine	58
3.2.1	Grundzustandsabsorption	58
3.2.2	Fluoreszenz	63
3.2.3	Transiente Absorption	64
3.3	Einfach kovalent verknüpfte dimere Phthalocyanine	66
3.3.1	Zn(II)-Komplex der einfach kovalent verknüpften dimeren Phthalocyanine	66
3.3.2	Metallfreie einfach kovalent verknüpfte dimere Phthalocyanine	72
3.4	Anellierte dinukleare Phthalocyanine	85
3.4.1	Grundzustandsabsorption	85
3.4.2	Fluoreszenz	86
3.4.3	Transiente Absorption	90
3.4.4	Arbeitshypothese	91
3.4.5	Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit TD-DFT-Rechnungen	93
3.4.6	Molekülmechanische Berechnungen	102
3.5	Anellierte trinukleare Phthalocyanine	104
3.5.1	¹ H-NMR-Untersuchungen	104
3.5.2	Grundzustandsabsorption	104
3.5.3	Fluoreszenz	108
3.5.4	Molekülmechanische Berechnungen	112
4	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	114
4.1	Zusammenfassung	114
4.1.1	Mononukleare und einfach kovalent verknüpfte dimere Phthalocyanine	114
4.1.2	Anellierte dinukleare Phthalocyanine	115
4.1.3	Anellierte trinukleare Phthalocyanine	116
4.1.4	Methodische Entwicklung	117

4.2	Ausblick	117
4.2.1	Zukünftige Experimente.....	117
4.2.2	Anwendungsmöglichkeiten der oligonuklearen Phthalocyanine.....	118
5	<i>Literatur</i>.....	120

Publikationen

R. Nünthel, T. Gleitsmann, P. Pouloupoulos, A. Scherz, J. Lindner, E. Kosubek, Ch. Litwinski, Z. Li, H. Wende and K. Baberschke, S. Stolbov and T.S. Rahman, Epitaxial growth of Ni on Cu(001) with the assistance of O-surfactant and its magnetism compared to Ni/Cu(001), *Surf. Sci.* 531, (2003) 53

H. Wende, Ch. Litwinski, A. Scherz, T. Gleitsmann, Z. Li, C. Sorg, K. Baberschke, A. Ankudinov, J.J. Rehr and Ch. Jung, A systematic study of embedded atom EXAFS: The (2x1)O/Cu(110) reconstruction as an ideal prototype system, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, (2003) 519

Ch. Litwinski, S. Tannert, A. Jesorka, M. Katterle, B. Röder, Photophysical Properties of Ga-OH-TTP and Ga-OH-Chlorin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 8 (2004) 751

C. Sorg, A. Scherz, H. Wende, T. Gleitsmann, Z. Li, S. Rüttinger, Ch. Litwinski, and K. Baberschke, Co/Cu/Ni trilayers near their Curie temperature studied by XMCD XAFS XII, June 2003, Sweden , *Physica Scripta*. Vol. T115, (2005) 638–640

D. Wöhrle, S. Makarov, B. Röder, Ch. Litwinski, E. Ermilov, O. Suvorova, Novel NIR-absorbing annulated multinuclear phthalocyanines , *J. Porphyrins Phthalocyanines* 10 (2006) 421

Ch. Litwinski, S. Tannert, A. Jesorka, M. Katterle and B. Röder, Photophysical properties of Gallium-tetratolylporphyrin and 132-Demethoxycarbonyl-(hydroxygallium)-methylpheophorbide a, *Chem. Phys. Lett.* 418 (2006) 355-358

S. Makarov, Ch. Litwinski, E. Ermilov, O. Suvorova, B. Röder and D. Wöhrle, Synthesis and photophysical properties of annelated dinuclear and trinuclear phthalocyanines, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 1468-1474

S. Makarov, O. N. Suvorova, Ch.Litwinski, E. A. Ermilov, B. Röder, O. Tsaryova, Th. Dülcks and D. Wöhrle , Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 546-552

Ch. Litwinski, I. Corral, E. A. Ermilov, S. Tannert, D. Fix, S. Makarov, O. Suvorova, L. González, D. Wöhrle and B. Röder, Annulated Dinuclear Metal-Free and Zn(II)-Phthalocyanines: Photophysical Studies and Quantum-Mechanical Calculations, *J. Phys. Chem. B*, online publiziert, DOI: 10.1021/jp800616r

Ch. Litwinski, E. A. Ermilov, J. Ostertag, S. Makarov, O. Suvorova, D. Wöhrle and B. Röder, Electronic properties of flexible bridged Phthalocyanine Dimers, in Vorbereitung

Konferenzbeiträge

Ch. Litwinski, H.Wende, T. Gleitsmann, A. Scherz, Z. Li, K. Baberschke and Ch. Jung, *First SEXAS investigation using the gap scan technique at BESSY II*, 20. BESSY-Nutzertreffen, Berlin, 06.12-07.12.2001 (Poster)

S. Tannert, Ch. Litwinski, A. Wiehe, M. Speck, H. Kurreck, B. Röder, *Fast Electron Transfer Processes in a Porphyrin-Porphyrin-Quinone-Quinone Tetrad Explored by fs-TAS*, Schlussveranstaltung der VolkswagenStiftung zu ihrer Förderinitiative zur „Elektronenübertragung“, Köln, 29.10-1.11.2003 (Poster)

Ch. Litwinski, S. Tannert, A. Jesorka, M. Katterle, B. Röder, *Photophysical Properties of Ga-OH-TTP and Ga-OH-Chlorin*, International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines 2004, New Orleans, USA, 11.07.-16.07.2004 (Poster)

Ch. Litwinski, S. Makarov, E.A. Ermilov, S. Suvorova, D. Wöhrle, B. Röder, , *Photophysical Properties of Novel Annulated Mononuclear and Dinuclear Phthalocyanines in polar and Nonpolar Enviroments*, 9th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence: Spectroscopy, Imaging and Probes (MAF9), Lissabon, Portugal, 04.09-07.09.2005 (Poster)

D. Wöhrle, S. Makarov, B. Röder, Ch. Litwinski, E. Ermilov, O. Suvorova, *Novel NIR-absorbing annulated multinuclear phthalocyanines* , International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines 2006, Rom, Italien, 02.07.-07.07.2006 (Vortrag)

Ch. Litwinski, E. A. Ermilov, S. Tannert, B. Röder, S. Makarov, O. Suvorova, D. Wöhrle, I. Corral, L. Gonzalez, *Different Conformations of Free Based Dinuclear Phthalocyanines*, 10th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence: Spectroscopy, Imaging and Probes (MAF10), Salzburg, Österreich, 09.09-12.09.2007 (Poster)

Ch. Litwinski, E. A. Ermilov, S. Tannert, J. Ostertag, S. Makarov, O. Suvorova, D. Wöhrle, B. Röder, *Spectroscopic Evidence of NH-Tautomerism in different Phthalocyanine Dimers*, The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'08), Lyon, Frankreich, 7.07-11.07.2008 (Poster)

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen

A	Akzeptor
Ac	Antracocyanine
BBO	□-Bariumborat
bzw.	beziehungsweise
D	Donor
DAFS	lebensdauerassoziierte Fluoreszenzspektroskopie (englisch: decay associated fluorescence spectroscopy)
DH2	Metallfreies einfach kovalent verknüpftes dimeres Phthalocyanin
DZn	Zn(II)-Komplex des einfach kovalent verknüpften dimeren Phthalocyanins
ESI-MS	Electrospray Ionisation Massenspektrometrie
F	Filter
FR	Fresnelrhombus
¹ H-NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie von Wasserstoffkernen
H2Pc	metallfreies mononukleares Phthalocyanin
H2Pc- H2Pc	metallfreies annelliertes dinukleares Phthalocyanin
H2TPP	metallfreies Tetraphenylporphyrin
HOMO	Energetisch höchstes besetztes Molekülorbital (englisch: highest occupied molecular orbital)
IC	innere Umwandlung (englisch: internal conversion)
ISC	Interkombination (englisch: intersystem crossing)
IRF	Apparatefunktion (englisch: instrument response function)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LTH2	metallfreies lineares trinukleares annelliertes Phthalocyanin
LTZn	Zn(II)-Komplex des linearen trinuklearen annellierten Phthalocyanin
LUMO	Energetisch niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (englisch: lowest unoccupied molecular orbital)
MC	Monochromator
MCP-PMT	Mikrokanalplatten-Photomultiplier (englisch: microchannelplate photomultiplier)

MTHF	Methyltetrahydrofuran
Nc	Naphthalocyanin
Nd:VO ₄	Neodym-Vanadiumoxid
P	Polarisator
Pc	Phthalocyanine
PD	Photodiode
PPP	Pariser-Parr-Pople
RTH2	metallfreies rechtwinkliges trinukleares annelliertes Phthalocyanin
RTZn	Zn(II)-Komplex des rechtwinkligen trinuklearen annellierten Phthalocyanin
SHG	Generator der zweiten Harmonischen (englisch: second harmonic generator)
sog.	sogenannte
STM	Rastertunnelmikroskop (englisch: scanning tunneling microscope)
TCSPC	zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (englisch: time correlated single photon counting)
Ti:Sa	Titan Saphir
u. a.	unter anderem
vgl.	Vergleich
z. B.	zum Beispiel
Zn	Zink
ZnPc	Zn(II)-Komplex des mononuklearen Phthalocyanin
ZnPc-ZnPc	Zn(II)-Komplex des annellierten dinuklearen Phthalocyanin

1 Einleitung

Eine der bekanntesten und komplexesten Abläufe in der Natur, die Photosynthese, wäre ohne Tetrapyrrole nicht denkbar. Die Erforschung dieses natürlichen Prozesses und speziell der Rolle der Tetrapyrrole hat unter anderem zur Entwicklung organischer Solarzellen geführt. Das chemische Grundgerüst der an der Photosynthese beteiligten und in Solarzellen verwendeten photoaktiven Tetrapyrrole besteht aus vier Pyrrolringen, die in makrozyklischer Form über Methin-Brücken miteinander verbunden sind^a. Das bekannteste Tetrapyrrol in diesem Zusammenhang ist das Chlorophyll, das für die Ladungstrennung im Reaktionszentrum („special pair“) und den Energietransport in den Lichtsammelkomplexen des Photosyntheseapparates zuständig ist^b.

Im Hinblick auf die technische Anwendbarkeit haben Untersuchungen gezeigt, dass natürliche Tetrapyrrole nicht ausreichend photostabil sind. Diese Erkenntnis hat zur Verwendung von artifiziellen Tetrapyrrolen, den Tetraaza-tetrabenzoporphyrinen, die auch als Phthalocyanine (Pc)^c bezeichnet werden, geführt. Pc haben ähnliche optische Eigenschaften wie das Chlorophyll, sind jedoch um ein Vielfaches photostabiler. Ein Kupfer-Pc z. B. sublimiert erst bei 580° C und ist in konzentrierter Schwefelsäure löslich, ohne zu zerfallen. Im Gegensatz dazu reagieren natürliche Tetrapyrrole wie das Chlorophyll schon mit milden chemischen Reagenzien. Diese Eigenschaften machen Pc interessant für Anwendungen in den Material- und den Biowissenschaften.

Traditionell werden Pc aufgrund ihrer intensiven Farbe und der hohen Stabilität als Pigmentfarbstoffe verwendet [1]. In den letzten beiden Jahrzehnten haben sich aufgrund der großen chemischen Variabilität der Pc weitere interessante Anwendungsgebiete eröffnet. Diese chemische Variabilität wird hauptsächlich durch die Aufnahme von mehr als 70 verschiedenen Metall-Atomen innerhalb des Makrozyklus der Moleküle oder durch die Ankopplung von Randgruppen an der Peripherie des Pc erreicht. Damit lassen sich die elektronischen Eigen-

^a Es existieren auch lineare Tetrapyrrole, wie z.B. das Phytochromen, das für die Schaltung unterschiedlichster Prozesse in Pflanzen zuständig ist. Dazu gehört der Beginn der Keimung, die Ausrichtung nach dem Licht oder die Zellteilung.

^b Ein weiteres bekanntes natürliches zyklisches Tetrapyrrol ist ein eisenhaltiges Porphyrin, das Häm, welches für den Sauerstofftransport im Blut zuständig.

^c Pc sind die am häufigsten in der Industrie verwendeten und am meisten beschriebenen künstlichen Tetrapyrrole (Band 16-19 von „The Porphyrin Handbook“ ist ausschließlich Phthalocyaninen gewidmet).

schaften dieser Farbstoffe gezielt verändern und so an die jeweilige technische Anwendung anpassen. Pc werden z. B. in organischen Leuchtdioden (OLED), in der Optoelektronik (Compact Disc, Datenspeicher) und als Katalysatoren in der Abwasserreinigung [2,3] genutzt. In jüngster Zeit werden in verschiedenen Bereichen, insbesondere bei der Entwicklung von neuartigen Technologien zur Sonnenenergienutzung, stabile Materialien mit Absorption im tiefen roten bis nahen infraroten Spektralbereich benötigt. Der Grund dafür ist, dass 50 % des solaren Photonenflusses im Spektralbereich des tiefen roten bis nahen infraroten Bereichs ($600 < \lambda < 1000 \text{ nm}$) liegen [4]. Bis zum heutigen Tage existieren jedoch nur wenige organische Solarzellen, die in diesem Spektralbereich absorbieren [4]. Dies führte auch zur Suche nach stabilen Pc-Analoga mit diesen Absorptionseigenschaften. Einfache Pc absorbieren Licht je nach Wahl der Substituenten und Zentralatome im ultravioletten Spektralbereich sowie mit hoher Extinktion zwischen 650 nm und 750 nm. Eine Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems der Pc und damit eine Absorption im nahen infraroten Spektralbereich kann im Wesentlichen durch zwei unterschiedliche chemische Modifikationen der Pc erreicht werden. Eine Möglichkeit besteht in der Bindung weiterer Benzolringe an die Peripherie des Pc. Im Ergebnis werden die als Naphthalocyanine oder Anthracocyanine bezeichneten Verbindungen erhalten, die jedoch chemisch sehr instabil sind. Andererseits kann das gestellte Ziel durch die Anellierung von Pc erreicht werden. Bei dieser Art der Kopplung „teilen“ sich die beteiligten Pc einen Benzolring in ihrer Mitte. Diese Moleküle haben eine Absorption mit großer Extinktion im nahen infraroten Spektralbereich bei gleichzeitiger hoher chemischer Stabilität.

Spektroskopische Untersuchungen annellierter dinuklearer Pc, das heißt ein Molekül bei dem zwei Pc annelliert sind, sind in der Literatur zwar beschrieben worden, eine umfassende Charakterisierung dieser Moleküle ist jedoch bis heute nicht erfolgt. Es ist bekannt, dass metallfreie Pc eine NH-Tautomerie aufweisen, die sich auf die Positionen der inneren Wasserstoffatome bezieht. Ob die NH-Tautomerie eine Rolle in metallfreien annellierten dinuklearen Pc spielt, war bisher nicht bekannt und wird in dieser Arbeit detailliert untersucht. Die Ergebnisse können, wie bereits an Naphthalocyanin [5] gezeigt, neben der Anwendung in organischen Solarzellen auch zu interessanten technischen Anwendungen in der Nanotechnologie führen

[5,6,7,8] . Die elektronischen Eigenschaften von annellierten trinuklearen Pc [9,10] , wurden in der vorliegenden Arbeit erstmals untersucht^d.

Um die annellierten dinuklearen und trinuklearen Pc untersuchen zu können, ist ein hoher experimenteller Aufwand erforderlich. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Messaufbau für zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC) modifiziert und erweitert, so dass nunmehr die Methode der lebensdauerassoziierte Fluoreszenzspektroskopie (DAFS) zur Verfügung steht. Diese Methode trägt entscheidend zur umfassenden Charakterisierung der untersuchten Pc bei^e [11,12] .

Ziel dieser Dissertation ist das umfassende Verständnis der elektronischen Eigenschaften von annellierten Pc. Dazu erfolgte eine umfangreiche spektroskopische Charakterisierung dieser interessanten Moleküle. Der Vergleich mit mononuklearen Pc und einfach kovalent verknüpften dimeren Pc^f, bei denen keine Expansion des π -Elektronensystem vorliegt, verdeutlicht die einzigartigen elektronischen Eigenschaften dieser annellierten Systeme. Die experimentellen Resultate der Untersuchungen an mononuklearen und dinuklearen Pc werden durch Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (TD-DFT)^g gestützt. Die elektronischen Eigenschaften annellierter trinuklearer Pc wurden das erste Mal untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen eröffnen interessante neue Anwendungsmöglichkeiten.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: *Kapitel 2* gibt zunächst eine Einführung in die theoretischen Grundlagen und experimentellen Methoden. Dabei werden die elektronischen Eigenschaften von Phthalocyaninen erläutert und die untersuchten Moleküle einzeln vorgestellt. Dieser Ausführung folgt ein Überblick über die in der Literatur beschriebenen experimentellen und theoretischen Untersuchungen der NH-Tautomerie von Tetrapyrrolen. Weitergehend werden die für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen zu Transferprozessen nach Lichtabsorption dargestellt. Das *Kapitel 2* schließt mit einer Beschreibung der spektroskopischen Methoden. Dabei wird speziell auf die Modifikationen und Erweiterungen des TCSPC-Messplatzes eingegangen.

^d Makarov et al. gelang erstmals die Anellierung von drei Pc.

^e Diese Messtechnik wurde ebenfalls in Untersuchungen der Arbeitsgruppe Photobiophysik zu Prozessen des lichtinduzierten Energie- und Elektronentransfer verwendet.

^f In dieser Arbeit wurde eine Ethandiol-Brücke verwendet.

^g Die Rechnungen wurden von Inés Corral und Leticia Gonzáles (FU Berlin) durchgeführt.

Kapitel 3 beschreibt die Ergebnisse der Untersuchungen an den oligonuklearen Pc. Zunächst wird die detaillierte spektroskopische Charakterisierung der mononuklearen Pc im Vergleich zu TD-DFT-Rechnungen dargestellt. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den einfach kovalent verknüpften dimeren Pc erläutert. Die mononuklearen Pc und einfach verknüpften dimeren Pc dienen in der Folge als Referenz für die annellierten dinuklearen und trinuklearen Pc. Zunächst werden die spektroskopischen Untersuchungen der annellierten dinuklearen Pc erläutert. Basierend auf diesen Ergebnissen wird eine Arbeitshypothese erstellt, die die Existenz von drei NH-Tautomeren des metallfreien annellierten dinuklearen Pc postuliert. Diese Hypothese wird im nachfolgenden Abschnitt mit TD-DFT-Rechnungen verifiziert. *Kapitel 3* schließt mit den weltweit ersten spektroskopischen Untersuchungen an annellierten trinuklearen Pc.

In *Kapitel 4* werden eine Zusammenfassung und ein Ausblick auf zukünftige, weiterführende Untersuchungen und Anwendungen gegeben.

2 Einführung in die theoretischen Grundlagen und experimentellen Methoden

In diesem Kapitel werden in *Abschnitt 2.1* Phthalocyanine (Pc) im Allgemeinen und die untersuchten Moleküle im Speziellen erläutert. Der NH-Tautomerismus von Tetrapyrrolen wird in *Abschnitt 2.2* behandelt. *Abschnitt 2.3* gibt eine Einführung in die theoretischen Grundlagen zu Transferprozessen nach Lichtanregung. In *Abschnitt 2.4* werden die stationären und zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden erläutert. Für die Untersuchungen an den neuartigen Molekülen musste die vorhandene zeitaufgelöste Fluoreszenzmesstechnik verbessert und erweitert werden. Es wird sowohl auf die technische Erweiterung als auch auf die Datenanalyse eingegangen. Das Kapitel schließt mit der Vorstellung der für molekülmechanische Rechnungen verwendeten Software Molecular Studio[®].

2.1 Phthalocyanine

Pc gehören zu der Substanzklasse der zyklischen Tetrapyrrole. Das chemische Grundgerüst der Tetrapyrrole besteht aus vier Pyrrolringen, die entweder linear oder in makrozyklischer Form über Methin-Brücken miteinander verbundenen sind. Generell spielen Tetrapyrrole eine wichtige Rolle im Energiestoffwechsel vieler Organismen auf der Erde. Lineare Tetrapyrrole sind in Phytochromen für die Schaltung unterschiedlichster Prozesse in Pflanzen zuständig. Das sind z. B. der Beginn der Keimung, die Ausrichtung nach dem Licht oder die Zellteilung. Zyklische Tetrapyrrole stellen durch ihr konjugiertes π -Elektronensystem mit aromatischem Charakter die Relais für Energie- und Elektronentransferprozesse der Pflanzen und Tiere dar. Dieses konjugierte π -Elektronensystem befähigt diese Moleküle Licht im Sonnenspektrum selektiv zu absorbieren. Ohne sie könnten weder die Photosynthese noch Prozesse der Atmungskette oder der Sauerstofftransport in lebenden Organismen stattfinden. Bekannte Vertreter der zyklischen Form sind Porphyrine, wie z. B. das Häm, welches für den Sauerstofftransport in Blut verantwortlich ist, und Chlorine wie, z. B. das Chlorophyll, welches Aufgaben in der Photosynthese erfüllt. Das sind z. B. die Ladungstrennung im Reaktionszentrum („special pair“) oder die Lichtabsorption und der Energietransport in den Lichtlichtsammelkomplexen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Pc sind die in der Industrie meist verwendeten und in der Literatur am häufigsten beschriebenen artifiziellen Tetrapyrrole [13,14,15]. Die Kombination

aus chemischer Vielfalt, extremer Stabilität und einfacher Synthese machen Pc interessant für verschiedene Einsatzbereiche. Die erste Synthese eines Pc wurde 1907 von Braun und Tcherniac [16] beschrieben, jedoch war zu dieser Zeit noch nicht bekannt, was diese Forscher synthetisiert hatten. Ähnlich erging es dem Chemiker Henri de Diesbach, der 1927 eine blaue Substanz bei der Reaktion von Phthalonitril mit einem Kupfersalz entdeckte [17]. Schlussendlich gelang es dem englischen Chemiker Linstead in einer Serie von Veröffentlichungen 1934 [18,19,20,21,22,23] zu zeigen, dass sowohl der Farbstoff von Braun und Tcherniac als auch der von de Diesbach ein Pc war.

Zunächst haben sich Pc durch ihre geringe Löslichkeit als ideale blaue und grüne Farbstoffe in der Industrie etabliert [1]. In den letzten Jahrzehnten kamen weitere Anwendungen hinzu: Sie werden als Photoleiter in Laserdruckern [24], Photosensibilisatoren in der Photodynamischen Therapie [25,26,27] und zur Reduzierung der Verschmutzung von Abwasser oder Rohwasser [2,3] verwendet. In jüngster Forschung werden Anwendungen als molekulare Leiter oder Halbleiter^h und als „optical limiter“ beschrieben. Bei letzterem werden die nichtlinearen-optischen Eigenschaften der Pc als inverse sättigbare Absorber ausgenutzt [28,29]. Ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet für Pc sind organische Solarzellen. Die Absorptionseigenschaften zusammen mit der hohen Photostabilität von Pc macht sie zu geeigneten Kandidaten für die Sonnenenergienutzung. Jüngste Forschungsergebnisse zeigen, dass Pc zukünftig in der Nanotechnologie als molekulare Schalter eine wichtige Rolle spielen könnten [5,6,7,8]. Die Halbleiterindustrie war in der Vergangenheit stets bemüht, die Größe ihrer Schaltkreise zu verkleinern. Wenn sich dieser Trend in gleicher Geschwindigkeit fortsetzt, erreicht man in einigen Jahren elektronische Schaltkreise in Größenordnungen von Molekülen oder Atomen. Diese Entwicklung erfordert komplett neue Konzepte in der Herstellung von Schaltkreisen. Die Idee, Anordnungen von Molekülen oder sogar einzelne Moleküle als Schalter zu verwenden, stammt aus den 70er Jahren [30]. Jedoch erst in den letzten Jahren konnten Experimente realisiert werden, die eine mögliche Anwendbarkeit in Schaltungen aufzeigen. Neben vielen anderen Molekülen wurden dazu auch Porphyrine und Pc verwendet. In Rastertunnelmikroskop-Untersuchungen (STM) zeigten sowohl Qui *et al.* an Zn(II)-Porphyrinen [8] als auch Liljeroth *et al.* an Naphthalocyaninen (Nc) [5], dass bestimmte Tetrapyrrole als „two terminal molecular switches“ⁱ verwendet werden können. Die Zn(II)-Porphyrine änderten dabei ihre strukturelle Konformation, was bei der Kopplung von

^h z. B. Licht erzeugende organische Halbleiter (OLED)

ⁱ Moleküle mit zwei schaltbaren Zuständen

strukturelle Konformation, was bei der Kopplung von mehreren Molekülen zu Problemen führen kann. Bei den Experimenten mit den Nc hingegen wurde zwischen den zwei existierenden NH-Tautomeren des Nc hin- und hergeschaltet, was ausschließlich die Position der inneren Wasserstoffatome verändert.

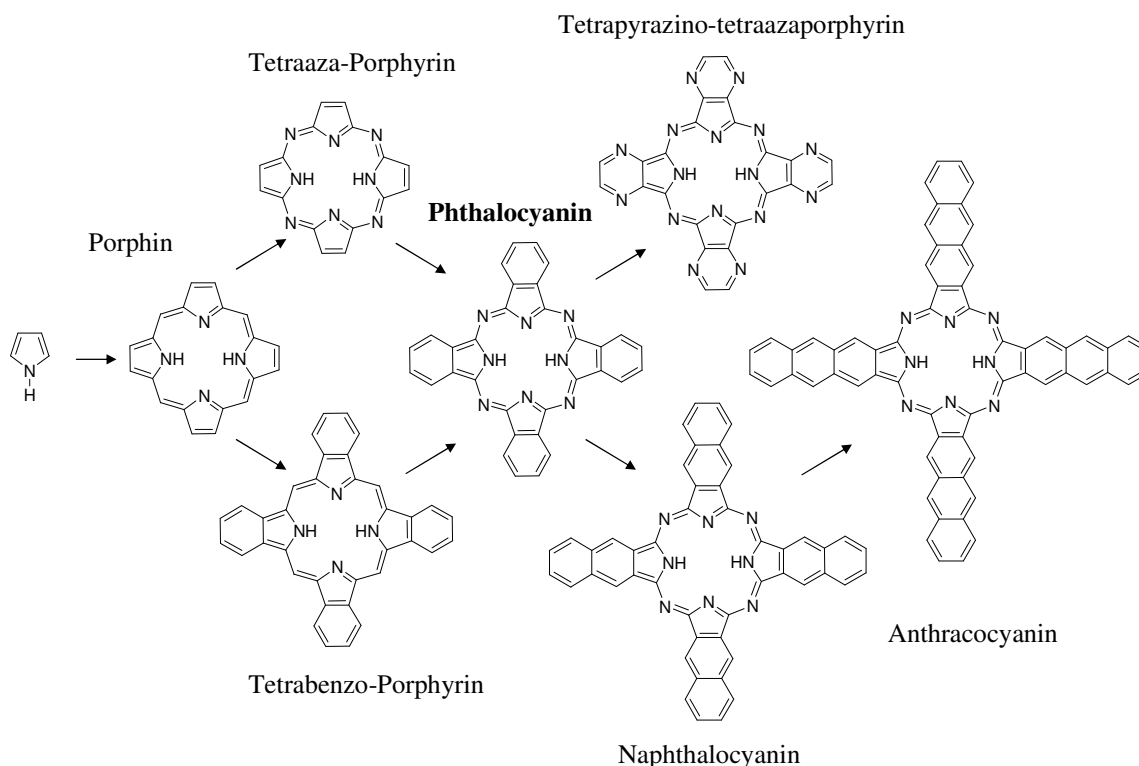


Abb. 1: Strukturelle Verwandtschaft der Pc.

Eine Übersicht über die strukturelle Verwandtschaft zwischen verschiedenen Klassen von Tetrapyrrolen ist in Abb. 1 dargestellt. Ausgehend vom Grundgerüst, dem sog. Porphin, gibt es die Möglichkeit weitere Benzolringe an das Grundgerüst anzubinden, um damit Tetrabenzoporphyrine zu erhalten. Hingegen durch eine formale Substitution der Kohlenstoffatome in den vier meso-Brücken durch Stickstoffatome in einem Porphin ergibt sich ein Tetraaza-Porphyrine (Porphyrizin). Die formale Vereinigung dieser beiden strukturellen Merkmale ergibt dann das Tetraaza-tetrabenzoporphyrin, welches unter dem Namen Phthalocyanin bekannt ist. Die Kombination aus vier zusätzlichen Benzolgruppen und den aza-Stickstoffen am Porphin-Grundgerüst erhöht die chemische und thermische Stabilität von Pc gegenüber Porphyrinen um ein Vielfaches. Von der Struktur des Pc ausgehend gibt es u. a. die Möglichkeit in den äußeren Benzolringen des Moleküls weitere Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome zu ersetzen und dadurch ein Tetrapyrazino-tetraazaporphyrin zu erhalten. Ein anderer Weg der Veränderung des Moleküls ist das Anbinden von weiteren Benzolringen an die Peri-

perie des Pc. Diese Synthese führt zum Nc oder zum Anthracocyanin (Ac). Beginnend vom Porphin über das Tetrabenzoporphyrin zum Nc und schließlich zum Ac kommt es zu einer Vergrößerung des konjugierten π -Elektronensystems. Im Absorptionsspektrum spiegelt sich diese Expansion des π -Elektronensystems in einer bathochromen Verschiebung des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs in den nahen infraroten Spektralbereich wider. Die Erweiterung des π -Elektronensystems über das Anbinden von weiteren Benzolringen an die Peripherie des Pc hat jedoch eine erhöhte Instabilität des Moleküls zur Folge.

2.1.1 Elektronische Eigenschaften

Pc haben ein zweidimensionales konjugiertes π -Elektronensystem. Dieses Elektronensystem bestimmt hauptsächlich die physikalischen Eigenschaften des Moleküls und kann durch eine Vielzahl von Modifikationen verändert werden. Einerseits durch Ankopplung von Randgruppen an der Peripherie des Makrozyklus und andererseits durch die Aufnahme von mehr als 70 Metallatomen in der Mitte des Makrozyklus können die elektronischen Eigenschaften eines Pc fein abgestimmt werden. Pc haben eine ähnliche makrozyklische Struktur wie Porphyrine und somit wäre zu erwarten, dass sie ähnliche Absorptionseigenschaften haben. Das Absorptionsspektrum eines metallfreien Tetraphenylporphyrin (H_2TPP) und eines octasubstituierten metallfreien Pc (H_2Pc ; Referenz in dieser Arbeit) zeigt jedoch die prinzipiellen Unterschiede (vgl. Abb. 2). Genau wie Porphyrine absorbieren Pc im nahen ultravioletten (380-420 nm) und im sichtbaren Spektralbereich, aber die Extinktion in beiden Bereichen unterscheidet sich stark. Die Banden im sichtbaren Bereich haben bei Pc eine höhere Extinktion als die im ultravioletten. Die Ursache dieser spektralen Unterschiede wird im Folgenden erläutert.

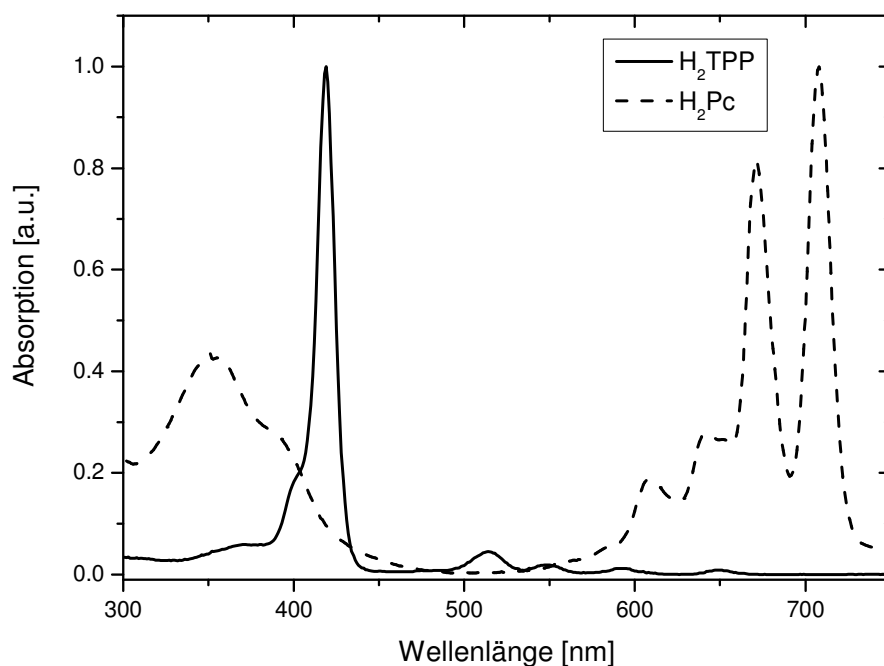


Abb. 2: Absorptionsspektren von H₂TPP (durchgezogen) und H₂Pc (gestrichelt) als typische Vertreter der Porphyrine und Pc.

Aufgrund der ähnlichen Elektronenstruktur (π -Elektronensystem) von Pc und Porphyrinen werden Pc gewöhnlich mit theoretischen Modellen beschrieben, die für Porphyrine entwickelt wurden. Das erste theoretische Modell, welches die Übergänge in Porphyrinen relativ gut beschreibt, stammt von Simpson [31]. Er schlug vor, dass die stärksten Absorptionsbanden von einem freien Elektron aus dem 16-Atom-18-Elektronen Ring (Zyklisches Polyen) des Porphyrins stammen. In Simpsons Modell haben die hoch symmetrischen 16 π -Orbitale Magnetquantenzahlen M_L von 0 bis ± 7 und 8. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) hat dann ein M_L von ± 4 während das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) ± 5 besitzt. Damit sind vier Übergänge zwischen diesen zwei Orbitalen mit einem $\Delta M = \pm 1$ und ± 9 möglich. Dabei weist der erlaubte B-Banden-Übergang ein $\Delta M = \pm 1$ während der sehr schwache Q-Banden-Übergang den normalerweise verbotenen Übergang mit $\Delta M = \pm 9$ hat.

Gouterman und Mitarbeiter entwickelten ein Modell, welches als erstes die relativen Intensitäten der energetisch niedrigsten $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge quantitativ gut beschreibt [32]. Dieses Modell basiert auf einer theoretischen Betrachtung, die das zyklische Polyen-Modell mit der erweiterten Hückel-Regel^j, welches die Struktur des Porphyrin-Rings mit einbezieht, verei-

^j ein aromatischer Ring besteht aus $4n+2$ Elektronen ($n=0,1,2,3,\dots$)

nigt. Das ideale zyklische 16-Atom-Polyen wird durch die Anwesenheit der Pyrrol-Stickstoffatome gestört, wodurch eine leichte Entartung der ungeraden Molekülorbitale stattfindet [33]. Dieses 4-Orbital-Modell nach Gouterman basiert auf einer Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) und führt zu einer sinnvollen Beschreibung der spektralen Eigenschaften der meisten Porphyrine, Chlorine und in einer modifizierten Form der Pc. Das optische Spektrum lässt sich mithilfe von Übergängen zwischen den beiden HOMO a_{1u} und a_{2u} und den LUMO, welches in diesem Fall das doppelt entartete e_g^* Orbital ist, beschreiben. Dabei liegen in Porphyrinen die HOMO a_{1u} und a_{2u} so dicht beieinander, dass sie als praktisch entartet betrachtet werden können [34]. Die Konsequenz ist, dass die B und Q Übergänge annähernd ihren erlaubten bzw. verbotenen Charakter behalten. Bei Pc wird durch die Ersetzung der meso-Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome und die Anbindung der Benzolringe an den Pyrrol- β -Positionen eine Störung der Energie der Orbitale verursacht und damit tritt eine Aufhebung der Entartung der HOMO auf [35]. Der jetzt erlaubte Q-Übergang dominiert das optische Spektrum der Pc (Abb. 2) und verleiht durch Absorption des Lichts im Bereich von 600-700 nm den Pc ihre charakteristische grüne oder blaue Farbe.

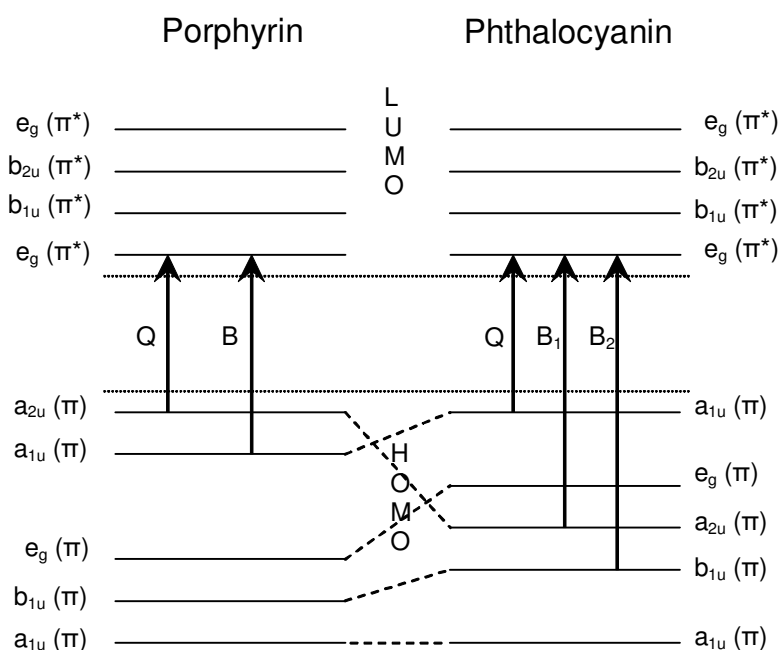


Abb. 3: Molekülorbitale und relevante Übergänge in Porphyrinen und Pc [36,37].

In Abb. 3 sind die Symmetriezustände der Molekülorbitale, ihre energetische Lage und die Herkunft der niederenergetischen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge vergleichend für Porphyrine und Pc dargestellt. Die unterschiedliche Lage der HOMO a_{1u} und a_{2u} in Porphyrinen und Pc und die dar-

aus resultierenden unterschiedlichen Übergänge sind ersichtlich. Eine ausführliche Beschreibung der Symmetriezustände der einzelnen Molekülorbitale wurde bereits von Stillman und Mack publiziert [35]. Sie diskutierten die elektronischen Übergänge im sichtbaren Bereich für ZnPc und deren Radikale und konnten experimentelle Daten durch Molekülsimulationsrechnungen bestätigen [35].

2.1.2 Molekulare Symmetrie

Die Theorie der molekularen Symmetrie wird an dieser Stelle kurz vorgestellt, da sie eine anschauliche Möglichkeit bietet, die Spektren von mehratomigen Molekülen zu verstehen. Eine ausführliche Abhandlung über dieses Thema ist bereits publiziert [38].

Es gibt fünf verschiedene Symmetrieelemente, wobei eine dieser Operationen trivial ist. Erstens die der n -fachen Symmetrieachse (C_n), wobei eine Rotation des Moleküls um $2\pi/n$ Bogenmaß um diese Achse eine Konfiguration ergibt, die von der ursprünglichen ununterscheidbar ist. Zweitens eine Symmetrieebene σ , wobei die Spiegelung aller Kerne durch diese Ebene im gleichen Abstand auf die andere Seite eine ununterscheidbare Konfiguration zur ursprünglichen erzeugt. Drittens ein Inversionszentrum i . Eine Spiegelung aller Kerne an diesem Inversionszentrum erzeugt ebenfalls eine Konfiguration die ununterscheidbar der initialen ist. Viertens die n -fache Rotations-Spiegelungsachse S_n der Symmetrie, die eine Kombination von C_n und σ ist. Die letzte Symmetrieklasse ist die triviale Identitätssymmetrie. Darauf aufbauend werden die Moleküle in Punktgruppen klassifiziert. Punktgruppen werden so genannt, da nach Ausführung aller Operationen dieser Gruppe, mindestens ein Punkt unverändert ist. Die Moleküle in dieser Arbeit werden den D_{nh} -Gruppen und den C_{nv} -Gruppen zugeordnet. Ein Molekül der D_{nh} -Gruppe hat eine C_n -Achse, n C_2 -Achsen senkrecht zu der C_n -Achse und unter gleichen Winkeln zueinander, eine σ_h -Ebene und n andere σ -Ebenen. Der Index h bedeutet, dass diese Symmetrieebene horizontal bezüglich der C_2 -Achse verläuft. Für gerade n hat die Punktgruppe einen Inversionspunkt i . Ein Molekül der C_{nv} -Gruppe besitzt eine C_n -Symmetrieachse und n σ -Ebenen. Der Index v bezeichnet die vertikale Lage der Symmetrieebene bezüglich der C_n -Achse. Folglich hat das ZnPc mit einer C_4 -Achse, 4 C_2 -Achsen einer σ_h -Ebene und 4 weiteren σ -Ebenen eine D_{4h} Symmetrie [34]. Die Wasserstoffatome im Zentrum eines metallfreien Pc führen zu einer Reduzierung der Symmetrie im Vergleich zum ZnPc. Das H_2 Pc hat eine C_2 -Achse und nur 2 C_2 Achsen senkrecht dazu. Das führt zu einer D_{2h} Symmetrie der metallfreien mononuklearen Pc. Der Zn(II)-Komplex des anel-

lierten dinuklearen Pc, Pc^{\parallel} und Pc^{\perp} (Abschnitt 3.4.4) des metallfreien dinuklearen Pc und die linearen trinuklearen Pc haben ebenfalls eine D_{2h} Symmetrie. Pc^{mix} und die rechtwinkligen trinuklearen Pc haben mit C_{2v} -Symmetrie eine weiter reduzierte Symmetrie gegenüber der D_{2h} -Symmetrie. Je geringer die Symmetrie eines Moleküls ist, desto mehr Übergänge sind im Molekül erlaubt.

2.1.3 Substitutionen an Phthalocyaninen

Unsubstituierte Pc sind nur schwer löslich und neigen wegen ihres planaren Pc-Grundgerüsts zur Aggregation [36,39]. Aus diesem Grund werden für praktische Anwendungen peripher-substituierte Pc genutzt, die vier, acht oder sogar 16 meist identische Randgruppen aufweisen. Durch diese Substitutionen werden eine stark verbesserte Löslichkeit und eine geringere Neigung zur Aggregation erreicht [40,41,42,43,44]. Ein weiterer Vorteil von Substituenten ist die einfachere chromatographische Trennbarkeit unterschiedlicher Pc, die bei einer Synthese entstehen können.

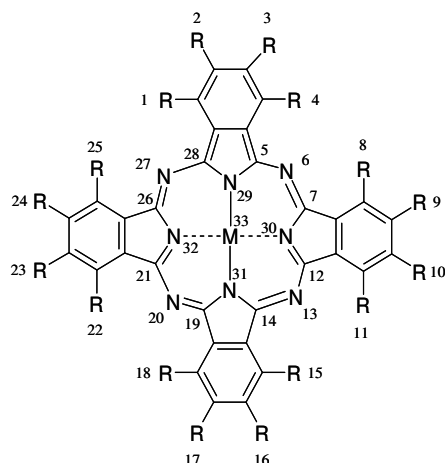


Abb. 4: Nummerierungskonvention von Metall-Pc nach IUPAC.

Die Positionen, an denen diese Außengruppen angekoppelt werden, sind dabei entscheidend. So haben Morley *et al.* in umfangreichen Berechnungen der Elektronendichteverteilung für die relevanten Molekülorbitale der HOMO und LUMO von substituierten Metall-Pc gezeigt, dass eine Ankopplung von Substituenten, die als Elektronendonatoren wirken (z. B. Alkoxy-Gruppen), an die α -Positionen (1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 in IUPAC, Abb. 4) eine starke bathochrome Verschiebung der Q-Bande zur Folge hat [45]. Die B-Bande bleibt in ihrer spektralen Lage dabei nahezu unbeeinflusst. Bei dieser Ankopplung können die Substituenten in Konjugation mit dem Chromophor treten. Bei einer Ankopplung an die β -Position (2, 3, 9,

10, 16, 17, 23, 24 in IUPAC, Abb. 4) hingegen, ist nur eine geringe Verschiebung der Q-Bande im Vergleich zum unsubstituierten Molekül zu beobachten.

Würde das π -Elektronensystem, wie in Abb. 5a) gezeigt, lediglich durch die 16 Atome des inneren Ringes verlaufen, könnte der Einfluss der Randgruppen auf das Absorptionsspektrum eines Pc nicht erklärt werden. Außerdem würde das Pc nach der Hückel-Regel instabil sein. Das π -Elektronensystem in Abb. 5a besteht nur aus $4n$ π -Elektronen und ist es damit instabil^k. Folglich muss sich das stabile π -Elektronensystem entweder jeweils aus dem inneren Ring und zwei gegenüberliegenden Pyrrolringen (Abb. 5b) oder dem inneren Ring und einem der vier Benzolringe zusammensetzen (Abb. 5c). Durch diese Konstellation wird der Einfluss der Substituenten an den α - und β -Positionen verständlicher. Generell muss von einer Superposition der verschiedenen Ausdehnungen des π -Elektronensystems ausgegangen werden.

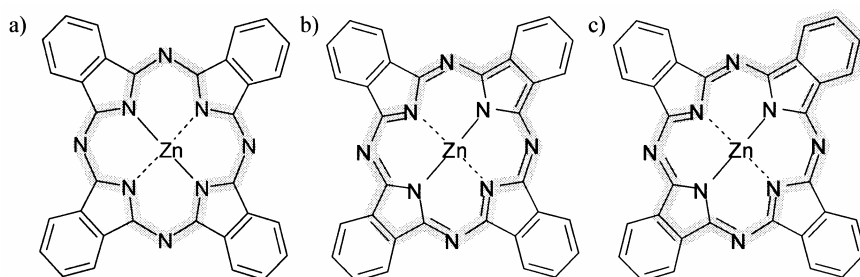


Abb. 5: a) Elektronensystem beim Pc im 16-Atom-18-Elektronen-Modell (nach Stillman). b) und c) Mögliche Ausdehnung des π -Elektronensystems aufgrund des Verlaufs der konjugierten Doppelbindungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf einen weiteren wichtigen Aspekt bei der Ankopplung von Substituenten geachtet: Im Vergleich zu Pc, die aus den monosubstituierten (z. B. Tert-butyl- oder neopentoxy [46]) Phthalonitrilen synthetisiert wurden, existieren die 4,5- oder 3,6 disubstituierten nur als einfaches Isomer, was die chemische Separation und Charakterisierung erleichtert. Im Unterschied zu alkoxy-Gruppen [47] und vielen anderen Arten von Substituenten [48], können phenoxy-Gruppen, ausgehend von kommerziell erhältlichen Verbindungen, in einem einfachen Einschnittverfahren an die Phthalonitrile gebunden werden. Folglich wurde die 2,6-dimethylphenoxy-Gruppe (Abb. 6) als Substituent für die, in dieser Arbeit untersuchten Pc, verwendet. Die Synthese und Trennung der Moleküle wurde durch die Wahl dieses Substituenten erleichtert.

^k Antiaromat

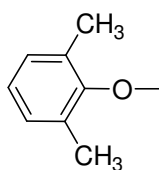


Abb. 6: Strukturformel der verwendeten 2,6-dimethylphenoxy-Gruppe. Dieser Substituent wird im Folgenden mit R bezeichnet.

Es wurden sowohl metallfreie Pc (H_2Pc) als deren Zn(II)-Komplexe (ZnPc) untersucht. Zink ist mit seinem vollbesetzten d-Orbital ein Metall mit abgeschlossener Elektronenschale (closed shell configuration). Das Zinkatom ist dabei in der Ebene des planaren Pc-Grundgerüsts eingebunden.

Um die elektronischen Eigenschaften von Pc zu verändern besteht neben der Ankopplung von Substituenten oder der Einbindung von Metallen in den Makrozyklus der Pc, die Möglichkeit der Kopplung von Pc aneinander. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

2.1.4 Kovalent gebundene Phthalocyanine

In diesem Abschnitt werden dinukleare Pc, deren zwei Pc einfach kovalent über eine Ethandiol-Brücke verknüpft sind, vorgestellt. Im Gegensatz zu annellierten Systemen sollten bei dieser einfach kovalenten Bindung von zwei Pc keine Ausdehnung des π -Elektronensystem über beide Monomereinheiten stattfinden. Die Untersuchungen an diesen flexibel gebundenen Pc sollen als Vergleich zu den neuartigen annellierten dinuklearen und trinuklearen Pc (*Abschnitt 2.1.4* und *2.1.5*) dienen. Außerdem soll ein Beitrag zu den Erkenntnissen über die Wechselwirkungen zwischen den Monomereinheiten in einem einfach kovalent verknüpften dimeren Pc geleistet werden. Pc, die über eine Ethandiol-Brücke gekoppelt wurden, sind in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Die Strukturformeln des metallfreien einfach kovalent verknüpften dimeren Pc (DH_2) und dessen Zn(II)-Komplex (DZn) und sind in Abb. 7 bzw. Abb. 8 gezeigt.

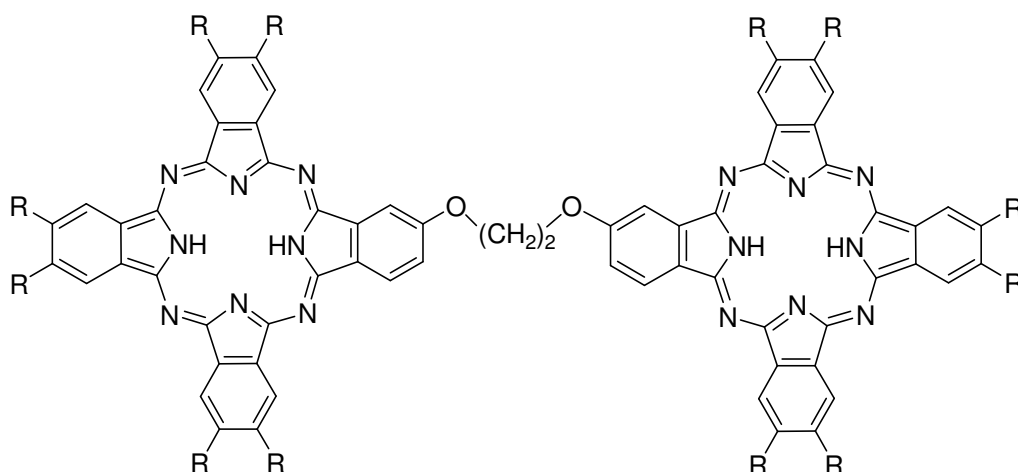
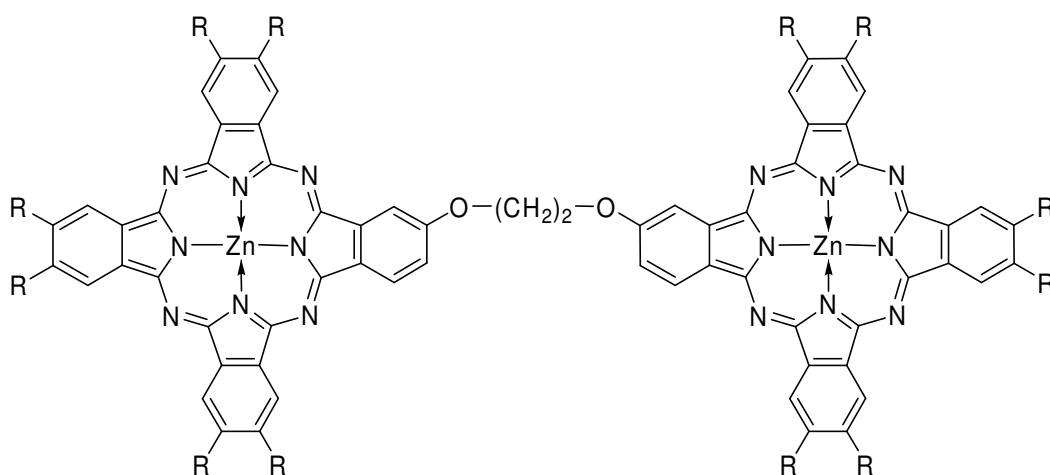
Abb. 7: Strukturformel von DH₂. R siehe Abb. 6.

Abb. 8: Strukturformel von DZn. R siehe Abb. 6.

Phthalocyanin-Oligomere sind seit fast 40 Jahren bekannt [49]. Dabei gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten, wie man zwei Phthalocyanine aneinander bindet. Kobayashi *et al.* haben eine Übersicht dieser Möglichkeiten zusammengestellt [50]. Das Interesse an solchen Verbindungen resultiert aus einer Vielzahl von möglichen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Pc. Die Anordnung dieser Pc zueinander und die daraus resultierenden Transfer¹- und Speicherprozesse sind von enormer Wichtigkeit für die Funktionalität von vielen Systemen in der Biologie und Chemie. In Hinblick auf das Design von Antennensystemen und weitergehend künstlichen photosynthetischen Systemen sind dimere Pc ebenfalls sehr viel versprechend. Hier wird die Lichtenergie über einen langen Weg ohne Energieverlust zu einem Endakzeptor transportiert. Die Herstellung von Multielektron-Redox-Katalysatoren für elektro-

¹ z.B. Energie- und Elektronentransfer

und photokatalytische Prozesse ist ebenfalls Gegenstand großen Interesses. Das Verständnis der Wechselwirkung solcher Dimere hilft bei der Entwicklung dieser Katalysatoren. Bei denen in dieser Arbeit untersuchten Homodimere spielt der Ladungstransfer keine Rolle.

In der Literatur finden sich Untersuchungen an dimeren Pc, die unter verschiedenen Aspekten geführt werden. Leznoff *et al.* [46,51,52,53] untersuchte insbesondere die geometrische Stellung und die daraus resultierenden Wechselwirkungen in dimeren Pc, die über einen der äußeren Benzolringe mit einer flexiblen Brücke^m kovalent verknüpft sind. Hingegen Torres *et al.* [54,55,56,57] fokussierten ihre Untersuchungen vor allem auf Pc, die über rigidere Brücken (Zwei- oder Dreifachbindungen) verbunden sind. Hier wurde ein besonderes Augenmerk auf die nichtlinearen optischen Eigenschaften gelegt.

2.1.5 Anellierte dinukleare Phthalocyanine

Die Synthese von konjugierten Systemen ist ein Weg, um die Veränderung der elektronischen Eigenschaften von Pc, bei denen das π -Elektronensystem erweitert wird, zu untersuchen. Diese Methode ist von erheblichem Interesse für das Design von modernen Materialien. Neben den schon beschriebenen Möglichkeiten der Veränderung der chemischen Struktur und optischen Eigenschaften von Pc wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiterführender Ansatz verfolgt. Um die Eigenschaften der Pc dramatisch zu verändern, wurden zwei Pc direkt über einen Benzolring annelliert (Abb. 9, Abb. 10). Dabei teilen sich die beiden Monomereinheiten den Benzolring in ihrer Mitte. Diese Synthese führt zu einer unmittelbaren Expansion des π -Elektronensystems. Es gibt neben dieser Methode auch noch andere Synthesen, die eine Vergrößerung des π -Elektronensystems zur Folge haben, wie z. B. durch Anbinden weiterer Benzolringe an der Peripherie des Pc (Abb. 1). Diese Synthese führt zu den Nc oder Ac [58,59,60,61,62]. Der entscheidende Vorteil, des in dieser Arbeit verwendeten Ansatzes ist die chemisch und photochemisch wesentlich höhere Stabilität der verschmolzen Moleküle gegenüber den Nc oder Ac. Ac sind teilweise derart instabil, dass sie aufwendig unter Schutzgas aufbewahrt werden müssen [62]. Spektroskopische Untersuchungen in Lösung sind unter diesen Bedingungen nur schwer möglich, eine technische Anwendung ist nicht denkbar.

S. Makarov synthetisierte sowohl metallfreie annellierte dinukleare Pc (Abb. 9) als auch deren Zn(II)-Komplex (Abb. 10). Diese Moleküle wurden in der vorliegenden Arbeit eingehend auf

^m Hier wurde eine Einfachbindungen verwendet.

ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht. Das ergibt einerseits die Möglichkeit den Einfluss der direkten Anellierung von zwei Pc bei einem Vergleich mit den mononuklearen Pc und einfach kovalent verknüpften Pc zu untersuchen. Andererseits wird der Einfluss des Zentralatoms auf die zu erwartenden neuen elektronischen Eigenschaften der annellierten dinuklearen Pc zugänglich.

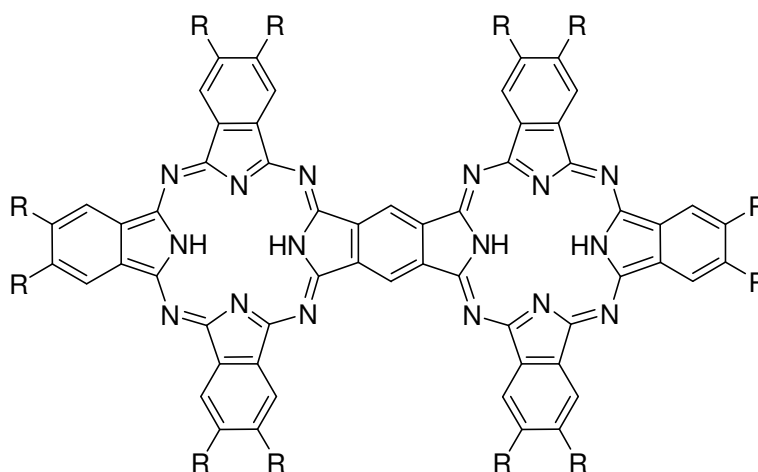


Abb. 9: Strukturformel von H_2Pc-H_2Pc . R siehe Abb. 6.

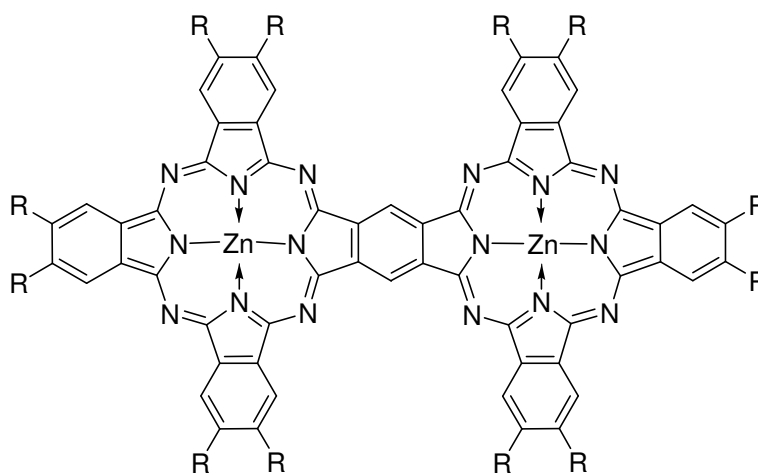


Abb. 10: Strukturformel von $ZnPc-ZnPc$. R siehe Abb. 6.

Konjugierte oligonukleare Porphyrine [63,64,65,66,67,68,69,70,71] oder Pc [9,10,50,62,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84] sind potentielle künftige organische Materialien für verschiedene Anwendungen in der Chemie, Physik und Biologie. Sie haben, durch ihre Verwendung als mögliche molekulare Drähte (molecular wires), optical limiter oder andere hoch entwickelte Anwendungen, in den letzten Jahren großes Interesse hervorgerufen [63,64,65,66,68,69,85]. Folglich sind verschiedene solcher Moleküle synthetisiert und untersucht worden [9,10,50,62,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84].

Die erste Synthese und Untersuchung von annellierten Pc, bei denen zwei Pc einen Benzolring teilen, stammt aus dem Jahre 1987 [80]. In den letzten Jahren hat sich durch die Synthese von annellierten Makrozyklen mit den gleichen [86] oder unterschiedlichen Metallen [87] als Zentralatom, von dinuklearen Pc, die einen Naphtalenring teilen [88], dinuklearen Tetrapyrrolen mit einem Porphyrin und einem Pc [79], heterodinuklearen Pc [89] oder Phthalocyanophanen [90] die Methode etabliert. Erst kürzlich wurden das erste Mal annellierte trinukleare Pc synthetisiert [9,10]. Das „Annellieren“ von zwei oder mehr Porphyrinen oder Pc, die sich einen Benzolring teilen, ist mit drastischen Veränderungen der elektronischen Struktur des gesamten Moleküls im Vergleich zu den einzelnen Molekülen verbunden. Die Veränderungen werden in den Eigenschaften des ersten angeregten Zustandes am deutlichsten. Dabei sind die Anregungsenergie, die Lebensdauer und die Wahrscheinlichkeiten von strahlender und nicht strahlender Deaktivierung gemeint [9,10,74]. Ein Beispiel dafür ist die bathochrome Verschiebung der Q-Absorptionsbande um 2800 cm^{-1} bei einem Vergleich zwischen mononuklearen und annellierten dinuklearen Pc [9]. Ein anderes Beispiel ist die größere Rate der nicht strahlenden Prozesse in annellierten dimeren Pc im Vergleich zu dem mononuklearen Analogon [9,10,74]. Eine drastische Veränderung der nichtlinearen Eigenschaften der annellierten dinuklearen Pc im Vergleich zu den mononuklearen Pc wurden ebenfalls beobachtet [29,86,87,91]. Trotz des großen Interesses an diesen Systemen existieren nur wenige und in den Ergebnissen gegensätzliche Publikationen, die die photophysikalischen Eigenschaften solcher annellierter Pc dokumentieren. So beschreiben frühe Publikationen, die typische bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande beim einem Vergleich von mononuklearen und annellierten dinuklearen Pc nicht [73,80,92]. Lediglich Lelievre *et al.* fand 1993 eine Erklärung: Als Ursache für das Fehlen der bathochromen Verschiebung in früheren Publikationen erkannte er die Protonierung des Benzolringes, der die beiden Pc-Makrozyklen verbindet. Dadurch wird eine Ausdehnung des π -Elektronensystems verhindert. Das wiederum erklärt die fehlende bathochrome Verschiebung [93]. Die asymmetrische Form der stationären Absorptions- und Fluoreszenzbanden bei metallfreien annellierten dinuklearen Pc wurde bis heute nicht im Detail erklärt. Nur Kobayashi *et al.* erwogen die Möglichkeit, dass mehr als ein Isomer zu dem stationären Absorptionsspektrum beitragen könnten [74]. Diese These wurde jedoch in späteren Publikationen nicht weiter verfolgt oder erläutert.

Theoretische Modellierungen der Struktur und die elektronischen Eigenschaften von annellierten Pc sind kaum in der Literatur zu finden. Nur die Arbeitsgruppen von Kobayashi und

Suvorova haben mithilfe von Pariser-Parr-Pople (PPP)-[75] bzw. der semiempirischen ZINDO/S-Methode [10,89] die Anregungsenergien von planaren metallfreien und Zn(II) homo und hetero-dinuklearen Pc berechnet. Einige Bemühungen wurden auch für die Untersuchung der elektronischen Struktur von nicht-kovalent gebundenen Pc und Porphyrin-Dimeren durch die Configuration Interaction Methode [94,95] unternommen. Sehr viel umfassender sind die theoretischen Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von metallierten und metallfreien mononuklearen Pc oder ihres einfacheren Mustermoleküls Tetraazaporphyrin. Die Beschreibung der angeregten Zustände von metallfreien Pc wurde im Rahmen der Hückel-Methode [96] und der erweiterten Hückel-Methode [97], PPP-Theorie [98] und semiempirischen [60,75,99] oder valenzeffektiven [100] Hamiltonoperatoren vorgenommen.

Korrelierte *ab initio* Berechnungen sind moderner und interpretieren die elektronischen Absorptionsspektren in Hinblick auf Symmetrieadaptierte Cluster [101], Dichtefunktionaltheorie/ Multireferenz Konfiguration Wechselwirkung [102] und Complete Active Space Self Consistent Field Theorie zusammen mit Störungsrechnung zweiter Ordnung [103]. Bei den Zink-Komplexen wurden Spektren auf der Basis semiempirischer Theorien erklärt [45,104,105]. Die Zuverlässigkeit in der Vorhersage von Energien angeregter Zustände und Oszillatorstärken von großen Molekülen [106,107,108] und Aromaten mit Übergangsmetallen [109,110,111] rechtfertigt die Verwendung der TD-DFT [112,113] für Zn Porphyrine und Pc Derivate [114,115,116,117,118].

Aufgrund dieser Entwicklung in der modernen Quantentheorie wurden im Fall der vorliegenden Moleküle TD-DFT Berechnungen für die Charakterisierung der verschiedenen Banden in den experimentellen Spektren durchgeführt. Diese TD-DFT-Rechnungen wurden im Rahmen einer Kooperation von Inés Corral und Leticia Gonzáles (FU Berlin) an den hier untersuchten mononuklearen und annellierten dinuklearen Pc vorgenommen [119]. Dafür wurde auf das Programm TURBOMOLE v5.7 [120] zurückgegriffen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 3 zusammen mit den experimentellen Ergebnissen diskutiert.

2.1.6 Anellierte trinukleare Phthalocyanine

Der Weg der Anellierung von Pc wurde mit der ersten Synthese annellierter trinuklearer Pc von Se. Makarov einen Schritt weitergegangen [9,10]. Diese annellierten trimeren Pc wurden im Rahmen dieser Arbeit in Hinblick auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht. Im Gegensatz zu den bereits erwähnten annellierten dimeren Pc, sind nur wenige konjugierte

trimere Pc synthetisiert worden: ein diacetylene-bridged “Pc-Dreieck” und ein benzoannuliertes SubPc-Trimer [50,76,77,121]. Demgegenüber sind für Porphyrine schon komplexere Systeme bekannt. Cho *et al.* [85] annellierten bis zu 12 Zn-Porphyrine und zeigten, dass sich das π -Elektronensystem mit der Anzahl der Porphyrine ausdehnt und somit auch die Absorptionsbanden weit im infraroten Spektralbereichⁿ liegen. Die Eigenschaften der angeregten Zustände dieser Oligomere sind stark verändert gegenüber den einzelnen Porphyrinen. Die Lebensdauer dieser Zustände verkürzt sich und die Rate der inneren Umwandlung steigt an. Diese Eigenschaften machen diese neuartigen Moleküle für eine Anwendung als nichtlineare Materialien interessant.

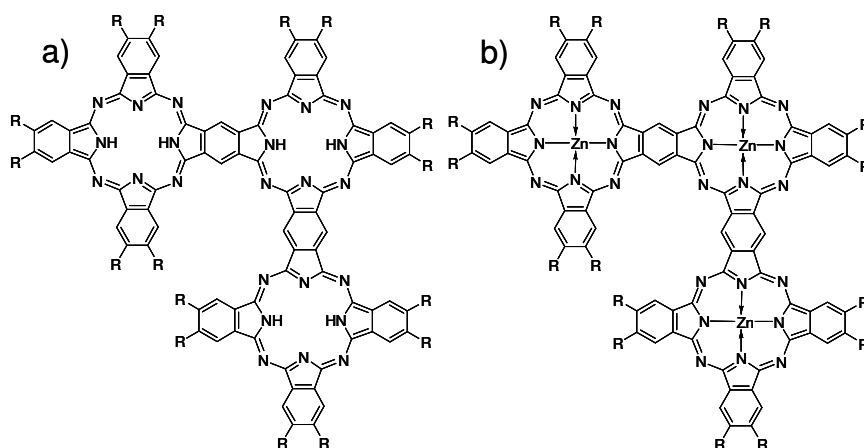


Abb. 11: Strukturformel von a) RTH₂ und b) RTZn. R siehe Abb. 6.

Die Synthese [9,10] führt zu isomeren rechtwinkligen (RTH₂ und RTZn) und linearen (LTH₂ und LTZn) annellierten trinuklearen Pc mit unterschiedlichen Symmetrien und elektronischen Eigenschaften (Abb. 11 bzw. Abb. 12). Auch in diesem Fall wurden für beide geometrischen Konfigurationen sowohl das metallfreie annellierte trinukleare Pc als auch deren Zn(II)-Komplex untersucht.

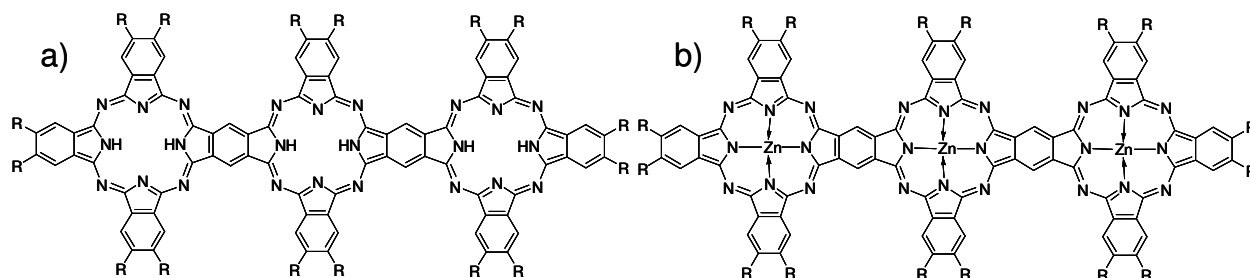


Abb. 12: Strukturformel von a) LTH₂ und b) LTZn. R siehe Abb. 6.

ⁿ bis zu 3000 nm bei zwölf annellierten Porphyrinen

2.2 NH-Tautomerie in metallfreien Tetrapyrrolen

Das Wort Tautomerie stammt von den griechischen Worten *tautó* = das Gleiche und *meros* = der Anteil ab und bezeichnet in der Chemie eine Form der Isomerie. In einer reversiblen chemischen Reaktion können tautomere Isomere ineinander übergehen, indem Teile des Moleküls ihren Platz wechseln. Es liegt dabei zwischen den Isomeren ein chemisches Gleichgewicht vor. Unter normalen Bedingungen wandelt sich ein tautomerer Stoff immer von sich aus in seine Isomere, die Tautomere, um. Das geschieht immer im gleichen Mengenverhältnis.

Bei metallfreien Tetrapyrrolen wechseln die Wasserstoffatome im Zentrum des Makrozyklus ihre Plätze (NH-Tautomerie). Dieses Phänomen der Tautomerie in Tetrapyrrolen wurde bisher hauptsächlich an Porphyrinen [122,123,124,125,126,127,128,129,130,131] beobachtet. Im Fall von Pc [132,133,134] gibt es nur wenige Publikationen. Abb. 13 zeigt die Strukturformel der Trans-Tautomere eines Pc.

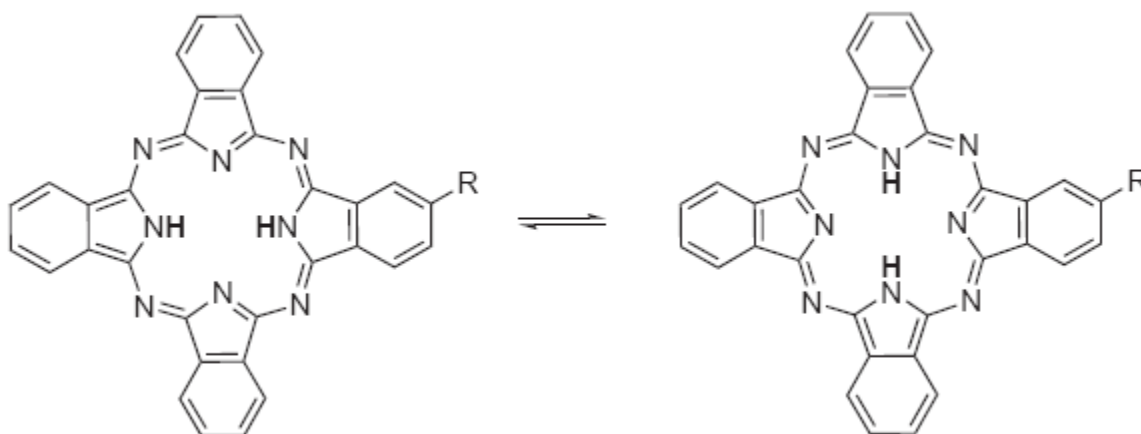


Abb. 13: Strukturformel der Trans-Tautomere eines Pc. R bezeichnet eine beliebige Substitution.

Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, haben metallfreie Pc und Porphyrine eine D_{2h} -Symmetrie. Die Position der zwei inneren Wasserstoffatome ist allerdings nicht eindeutig definiert. Die Röntgenstrukturanalysen an Pc von Linstead [132] und Robertson [133,134] legten zunächst nahe, dass die zwei inneren Wasserstoffatome an gegenüberliegende Stickstoffatomen gebunden sind. Durch die zwei Möglichkeiten der gegenüberliegenden Anordnung der Wasserstoffatome im makrozyklischen Ring liegen zwei Tautomere vor, die sich in der Regel nur geringfügig in ihrer Energie unterscheiden. Wie aus NMR-Messungen an Porphyrinen [122,123] bekannt ist, können die beiden Wasserstoffatome zwischen den zwei gegenüberliegenden Stickstoffatompaaren wechseln. Die Migration dieser Wasserstoffatome erfolgt nachweislich

relativ schnell bei Raumtemperatur, kommt aber bei tiefen Temperaturen zum Erliegen. Der Austauschprozess wird mit sinkender Temperatur langsamer, so dass die Existenz der Tautomere in der Regel nur bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden kann. Ein Wechsel zwischen den Tautomerkonfigurationen ist dann nur noch durch optische Anregung in den ersten angeregten Singulett-Zustand möglich [124,125] .

Es wird grundsätzlich zwischen Cis- und Trans-Tautomeren unterschieden. In Bezug auf metallfreie Porphyrine oder Pc liegen bei einem Cis-Tautomeren die Wasserstoffatome an benachbarten bei Trans-Tautomeren an gegenüberliegenden Stickstoffatomen. Beim Wechsel der Positionen der Wasserstoffatome in Tetrapyrrolen sind zwei Abläufe vorstellbar. Einerseits der synchrone Wechsel, bei dem beide Wasserstoffatome gleichzeitig die Bindungsposition wechseln und andererseits der asynchrone, bei dem erst ein Wasserstoffatom die Position wechselt und dann das andere. T. Butenhoff *et al.* [126] bestimmten die Ratenkonstanten und den kinetischen Isotopeneffekt des Tautomerismus in metallfreien Porphinen in n-Hexan Shpol'skii-Matrizen. Ihre Ergebnisse bei 110 K und Raumtemperatur lassen ausschließlich das asynchrone Modell zu. Demnach wird das Cis-Tautomer als weniger stabil berechnet als das Trans-Tautomer. Das erklärt das überwiegende Auftreten von Trans-Tautomeren.

Boronat *et al.* [127] untersuchten die NH-Tautomerie aus theoretischer Sicht mittels quantenchemischer Rechnungen. Dabei wurden sowohl semiempirische als auch *ab initio* Berechnungen durchgeführt. Beide Vorgehensweisen sagen voraus, dass der Austauschprozess zwischen den beiden möglichen Trans-Tautomeren über einen asynchronen Pfad mit zwei Schritten via zwischenzeitlicher Cis-Tautomere verläuft.

Im Fall von symmetrisch substituierter Porphyrinen^o bestehen aufgrund der ununterscheidbaren Struktur beider Tautomere nur geringe Unterschiede zwischen den Energien derer Grundzustände und angeregten Zustände. Bei diesen Porphyrinen ist eine spektrale Separation der Tautomere nur bei sehr niedrigen Temperaturen (77 K oder 5 K) in Shpol'ski- oder Edelgasmatrizen unter selektiver spektraler Laseranregung messbar [126,128,129] .

Bei unsymmetrisch substituierten Porphyrinen ist der energetische Unterschied der Zustände in den beiden Tautomeren größer. Durch die unsymmetrische Substitution unterscheiden sich die Größe der Übergangsdipolmomente in den beiden Tautomeren mehr als bei symmetrisch substituierten Molekülen. Zenkevich *et al.* [130,131] zeigten in Messungen bei 77 K, dass die

^o D_{2h}-Symmetrie

spektrale Separation der Absorptionsbanden niedrigster Energie beider Tautomere einen Wert von etwa 300 cm^{-1} hat. Die Fluoreszenzlebensdauer beider Tautomere war gleich groß.

Von Gurinovich *et al.* [124] wurden temperaturabhängige Veränderungen in den Spektren unsymmetrisch substituierter Porphyrine auf die NH-Tautomerie zurückgeführt. Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass das Verhältnis zwischen den zwei Tautomeren temperaturabhängig ist. Man beobachtet ein statistisches Gleichgewicht. In jedem einzelnen Molekül hält der Austauschprozess zwischen den Positionen der Wasserstoffatome an. Beide Tautomere haben unterschiedliche elektronische Eigenschaften. Somit setzen sich Absorptions- und Emissionsspektren aus zwei Spektren zusammen, deren Anteile sich mit der Temperatur ändern.

M. Drobizhev *et al.* [135] zeigten an unsymmetrischen substituierten Phthalonaphthalocyaninen, die einen großen Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt aufweisen, dass man mithilfe der Zweiphotonenabsorption bei 77 K zwischen den beiden existierenden Tautomeren hin- und herschalten kann. Außerdem bestimmten sie die Fluoreszenzquantenausbeute, die für beide Tautomere gleich ist.

P. Liljeroth *et al.* [5] demonstrierten kürzlich mit der STM-Technik, dass mittels des Tunnelstroms zwischen den beiden Tautomeren eines Nc hin und hergeschaltet werden kann. Dafür wurden einzelne Nc auf verschiedene ultradünne nicht leitende Oberflächen bei 5 K aufgebracht. Aus diesen Versuchen ergeben sich Perspektiven für die Anwendung dieser Tautomere als in molekularen Schaltern. Weiterhin zeigen diese Wissenschaftler, dass Moleküle, die auf der Oberfläche nebeneinander adsorbiert sind, unter bestimmten Bedingungen einen Einfluss auf die Stellung der Wasserstoffatome des benachbarten Moleküls haben. Dieses Erkenntnis kann zu der Entwicklung von komplexeren Schaltern aus diesen Molekülen beitragen.

2.3 Theoretische Grundlagen zu Transferprozessen nach Lichtabsorption

Nachdem ein Molekül ein Lichtquant absorbiert (10^{-15} s), befindet es sich nicht mehr im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Der Zustand ist deshalb von geringer Lebensdauer und wird durch verschiedene intra- und intermolekulare Prozesse deaktiviert. Dabei können Prozesse chemischer und physikalischer Natur auftreten. Im Folgenden werden die physikalischen intra- und intermolekularen Prozesse näher betrachtet.

2.3.1 Monomolekulare Deaktivierung

Die Zustände und Übergänge eines Moleküls werden üblicherweise in einem Jablonski-Diagramm dargestellt. Zur Veranschaulichung der relevanten elektronischen Übergänge in Molekülen ist in Abb. 14 ein schematisches Jablonski-Diagramm für ein 6-Niveau-System dargestellt. Zum besseren Verständnis sind rechts und links neben dem Jablonski-Diagramm die einzelnen elektronischen Zustände des Moleküls noch einmal gekennzeichnet.

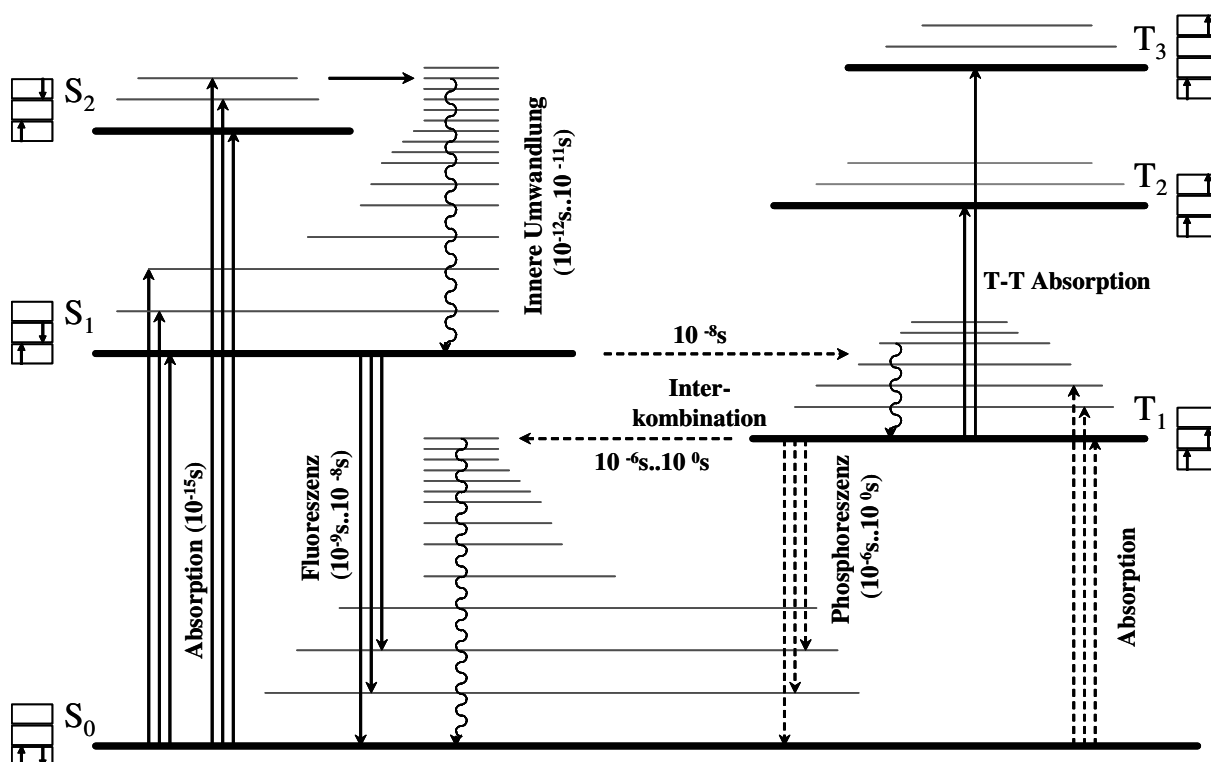


Abb. 14: Das Jablonski-Diagramm mit den primären photophysikalischen Prozessen in einem Molekül.

Da die meisten Moleküle einen elektronischen Singulett-Grundzustand (S_0) aufweisen, gehen sie bei der Absorption eines Photons entsprechend der Multiplizitätsregel wie in Abb. 14

schematisch dargestellt in den ersten angeregten Singulett-Zustand (S_1) oder höher angeregte Singulett-Zustände über. Von höher angeregten Zuständen deaktivieren diese angeregten Moleküle in den meisten Fällen zunächst durch innere Umwandlung und befinden sich nach kurzer Zeit (10^{-12} - 10^{-11} s) im ersten angeregten Zustand [136]. In diesem Zustand gibt es im Allgemeinen drei Möglichkeiten, wie das Molekül ohne weitere Wechselwirkung in andere Zustände gelangen kann. Es kann ein Übergang durch erstens Fluoreszenz (10^{-9} - 10^{-8} s) unter Abgabe eines Photons oder zweitens strahlungslos durch innere Umwandlung in den elektronischen Grundzustand zurück vorkommen. Über Schwingungsrelaxation wird die Überschussenergie danach als thermische Energie an die Umgebung abgegeben. Es gibt jedoch auch Ausnahmen, wo ein strahlender Übergang vom zweiten angeregten Zustand in den Grundzustand stattfindet (S_2 -Fluoreszenz) [137,138].

Bei der dritten Möglichkeit finden nach der Primäranregung auch Übergänge in Triplett-Zustände statt. Da ein Übergang in diesen Zustand und folgend in den Singulett-Grundzustand einen Spinflip erfordert, ist dieser quantenmechanisch verboten und deshalb verhältnismäßig langlebig (10^{-6} - 10^0 s). Zu den spinverbotenen Übergängen zählen zum einen strahlungslose Prozesse, die man als Interkombination bezeichnet. Zum anderen die Phosphoreszenz, bei der ein Übergang von einem angeregten Triplett-Zustand unter Aussendung eines Photons in den Singulett-Grundzustand stattfindet. Aus dem nach einer Photoanregung sekundär gebildeten T_1 -Zustand finden häufig die eigentlichen photochemischen Reaktionen mit anderen Molekülen statt. Die Kenntnis der Wahrscheinlichkeit, mit der der T_1 -Zustand bevölkert wird und dessen Lebensdauer hat deshalb eine große Bedeutung.

Während sich das Molekül im ersten angeregten Singulett-Zustand befindet kann es auch noch ein weiteres Photon absorbieren und in höher angeregte Singulett-Zustände gelangen. Im Zusammenhang mit der transienten Absorptionsspektroskopie nennt man diesen Prozess induzierte Absorption. Wenn sich das Molekül im ersten angeregten Triplett-Zustand befindet und ein weiteres Photon absorbiert, finden Übergänge in höher angeregte Triplett-Zustände statt (T_1 - T_n -Absorption).

Ein weiterer fundamentaler Prozess ausgehend von einem angeregten Zustand ist die stimulierte Emission, wobei ein Photon die Emission eines weiteren Photons mit der gleichen Energie, Richtung, Phase stimuliert [139]. Basierend auf diesen elementaren Übergängen können die optischen Spektren der untersuchten Moleküle abgeleitet werden.

Da im Rahmen dieser Arbeit Spektroskopie bis zu einem Zeitbereich von wenigen Pikosekunden durchgeführt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass nur Prozesse untersucht wurden, die nach Erreichen des ersten angeregten Zustands S_1 stattfanden. Diese untersuchten Prozesse werden als inkohärente Prozesse bezeichnet. Inkohärent bedeutet an dieser Stelle, dass diese Prozesse nicht mehr in Phase mit der Anregung sind. Wie beschrieben kann der S_1 -Zustand ohne weitere Anregung über drei verschiedene Prozesse entvölkert werden (Abb. 14). Die gemessene Fluoreszenzlebensdauer

$$\tau_{fl} = \frac{1}{k_{fl}} = \frac{1}{k_{nfl} + k_{IC} + k_{ISC}}. \quad (2.1)$$

ist der Kehrwert der Fluoreszenzrate k_{fl} , die wiederum die Summe aus der natürlichen Fluoreszenzrate k_{nfl} , der Rate der inneren Umwandlung k_{IC} und der Rate der Interkombination k_{ISC} ist. Unter der natürlichen Fluoreszenzrate versteht man die Rate, mit der ein Zustand durch Fluoreszenz entleert wird, wenn keine konkurrierenden Prozesse stattfinden. Eine weitere wichtige Größe in der Spektroskopie ist die Quantenausbeute. Sie beschreibt die Effizienz der verschiedenen, oft konkurrierenden Prozesse nach der Lichtabsorption eines Moleküls. Unter der Quantenausbeute versteht man das Verhältnis von der Anzahl der jeweiligen Umwandlung (n_U) zur Anzahl der absorbierten Photonen (n_A)

$$\Phi = \frac{n_U}{n_A}. \quad (2.2)$$

Für die Fluoreszenzquantenausbeute durch die Raten ausgedrückt, gilt:

$$\Phi_{fl} = \frac{k_{nfl}}{k_{nfl} + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (2.3)$$

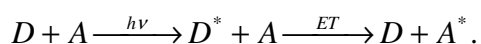
Analog lässt sich die Quantenausbeute für die anderen beiden Prozesse berechnen.

2.3.2 Bimolekulare Deaktivierung/ Energietransfer

Neben den monomolekularen Mechanismen tragen auch bimolekulare Prozesse wesentlich zur Deaktivierung eines Moleküls nach elektronischer Anregung bei. Prinzipiell lassen sich Energie- und Ladungstransfer unterscheiden. In dieser Arbeit werden ausschließlich Energietransferprozesse näher betrachtet.

2.3.2.1 Energietransferprozesse

Energietransferprozesse zwischen Molekülen werden als ein Transfer der Anregungsenergie eines Donor-Moleküls (D) auf einen Akzeptor-Molekül (A) betrachtet. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf den Fall des inkohärenten strahlungslosen Energietransfers ausgehend von einem optisch angeregten Molekül. Ein Energietransfer kann allgemein mit diesem Schema



dargestellt werden. Zunächst befinden sich beide Moleküle im Grundzustand (links). Das D wird optisch in einen angeregten Zustand versetzt (Mitte). Danach erfolgt der Energietransfer zum A, welches in einen angeregten Zustand übergeht (rechts).

Grundsätzlich unterscheidet man zunächst zwischen strahlendem und strahlungslosem Energietransfer. Dabei ist der strahlende oder auch triviale Energietransfer der einfachste Fall. Hier findet keine direkte Wechselwirkung zwischen D und A statt. Die Lebensdauer des angeregten D wird durch das A nicht beeinflusst. Das angeregte D emittiert ein Lichtquant, welches vom A absorbiert wird. Die Wahrscheinlichkeit des Prozesses hängt von der gegenseitigen Orientierung sowie vom Abstand der Moleküle (Konzentration) quadratisch ab. Wegen der (im Vergleich zu anderen Energietransferprozessen) langsamen Abnahme der Effizienz mit dem Abstand von D und A kann dieser Prozess in verdünnten Lösungen dominierend sein.

Der strahlungslose Energietransfer kann über verschiedene Mechanismen erfolgen, die von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Molekülen abhängt. Diese Energietransfermechanismen lassen sich nach Simpson und Peterson klassifizieren [140]. Die dabei angesetzten Kriterien basieren auf einem charakteristischen Ergebnis der Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülen: der Entstehung der Exzitonengröße. Die Bandbreite $2U$ dieser Exzitonengröße hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab. Davidov *et al.* [141] zeigten, dass diese Bandbreite von der Oszillatorstärke der elektronischen Übergänge in den Molekülen, der Orientierung der Moleküle zueinander und dem intermolekularen Zentralabstand der Moleküle abhängt. $2U/\Delta\epsilon \gg 1$ ist das Kriterium für die starke Kopplung und $2U/\Delta\epsilon \ll 1$ für die schwache Kopplung, wobei $\Delta\epsilon$ die Franck-Condon-Bandbreite der entsprechenden molekularen elektronischen Übergänge in den Einzelmolekülen ist. Betrachtet man die bei diesen Kopplungen auftretenden Transferraten, so findet man im Fall der starken Kopplung, dass die Rate

des Energietransfers viel schneller ist als die der Relaxation in den Grundzustand. Die Energietransferzeit τ_{trans} ist sehr viel kleiner als die Zeit τ_{rel} , die der Kern des Moleküls benötigt, um in das thermische Gleichgewicht zurückzukehren, nachdem der Energietransfer stattgefunden hat. Es müssen also feste Phasenrelationen zwischen den Wellenfunktionen der einzelnen Moleküle oder Molekülanteile bestehen. Die Energie kann sich wie ein räumlich eingeschränktes Wellenpaket durch das Molekülaggregat bewegen. Die Energie ist also weder beim Donor noch bei Akzeptor lokalisiert. Man sagt die Energie ist **delokalisiert**. Im Falle der schwachen Kopplung ist das anders. Hier ist $\tau_{\text{trans}} \gg \tau_{\text{rel}}$ und es ist nicht möglich eine Wellenfunktion zu konstruieren, die beide Moleküle oder Molekülanteile einschließt. Durch intermolekulare Relaxation klingt die Phasenrelation schnell ab. Man sagt die Energie ist **lokalisiert**. Diese beiden Fälle können durch eine erweiterte Exzitonen-Theorie quantenmechanisch behandelt werden, was im Folgenden kurz dargestellt wird.

Die so genannte sehr schwache Kopplung, für die $2U/\Delta\epsilon' \ll 1$ gilt ($\Delta\epsilon'$ ist die individuelle Schwingungsbandbreite), führt zu einer langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die durch den Förster-Resonanz-Energietransfer [142] beschrieben wird. Sie wird hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt, spielt jedoch für die Untersuchungen in dieser Arbeit keine Rolle.

2.3.2.2 Exzitonen Theorie für Dimere

Die Wechselwirkung zwischen zwei identischen Molekülen wurde erstmals von Kasha *et al.* [136,143,144] theoretisch beschrieben. Die Exzitonen-Theorie für molekulare Dimere soll hier in Kürze dargestellt werden, da sie zur Interpretation der photophysikalischen Daten, die für die einfach kovalent verknüpften Pc ermittelt wurden, herangezogen werden kann.

Die Exziton-Theorie stammt ursprünglich aus der Festkörperphysik und wurde von Davidov *et al.* [141] auf Moleküle angewandt. Man unterscheidet zwischen zwei Arten von Exzitonen in Molekülen. Wenn sich Elektron und "Elektronenloch" im gleichen Molekül befinden, spricht man von einem Frenkel-Exziton im Gegensatz zum Wannier-Mott-Exziton, bei dem die Ladungsträger delokalisiert und weit voneinander getrennt sind.

Im Weiteren soll die Exzitonentheorie für Dimere, die aus zwei Molekülen besteht, erläutert werden: einem D und einem A. Zur Beschreibung eines solchen Systems wird die Störungstheorie 1. Ordnung angewendet. Da die Bewegung der Atomkerne viel langsamer als die Be-

wegung der Elektronen ist, kann die Born-Oppenheimer-Näherung angewendet werden. Der Hamiltonoperator lässt sich als Summe aus den einzelnen Hamiltonoperatoren H_A und H_D für die beiden einzelnen Moleküle oder Molekülanteile und dem Wechselwirkungsoperator $V_{D,A}$ schreiben

$$\hat{H}_{Dimer} = \hat{H}_D + \hat{H}_A + \hat{V}_{D,A}, \quad (2.4)$$

da die Überlappung der Wellenfunktionen als gering angenommen wird.

Der Operator $\hat{V}_{D,A}$ hat dann die folgende Form

$$\hat{V}_{D,A} = \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{R}_{D,i} - \vec{R}_{A,j}|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{D,i} - \vec{r}_{A,j}|} - \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{R}_{D,i} - \vec{r}_{A,j}|} - \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{R}_{A,i} - \vec{r}_{D,j}|}, \quad (2.5)$$

wobei $\vec{R}_{D,i}$ die Koordinaten des Kerns und $\vec{r}_{D,i}$ die Koordinaten der Elektronen des D sind. Analog dazu sind die Koordinaten des A bezeichnet. Der erste Term des Operators beschreibt die internukleare Wechselwirkung, der zweite Term die elektronischen Beiträge in diesem System. Die Terme drei und vier sind die attraktiven Beiträge der jeweiligen Wechselwirkung von Kern und Elektronen von Donor und Akzeptor.

Die Grundzustandswellenfunktion des Systems ist das Produkt der Wellenfunktion von D und A $|\Psi_G\rangle = |\psi_D\rangle |\psi_A\rangle$. Die Energie des Grundzustandes ergibt sich aus der Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{Dimer} |\Psi_G\rangle = E_G |\Psi_G\rangle \Rightarrow E_G = E_D + E_A + \langle \psi_D \psi_A | \hat{V}_{D,A} | \psi_D \psi_A \rangle. \quad (2.6)$$

Die Energie des Grundzustandes des Dimers setzt sich aus den Grundzustandsenergien der einzelnen isolierten Moleküle und der van-der-Waals Wechselwirkungsenergie (Energieabsenkung) zwischen D und A zusammen. Im nächsten Schritt werden die angeregten Zustände des Dimers betrachtet. Die Wellenfunktionen können folgendermaßen angenommen werden

$$|\Psi_E\rangle = b |\psi_D \psi_A^*\rangle + c |\psi_D^* \psi_A\rangle, \quad (2.7)$$

wobei $|\psi_D^*\rangle$ und $|\psi_A^*\rangle$ die Wellenfunktionen der angeregten Zustände von D und A sind. Die Variablen b und c sind zu berechnenden Koeffizienten. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung gibt in diesem Fall folgende Wellenfunktionen und dazugehörige Energien

$$|\Psi_E^{1,2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\psi_{D^*}\rangle |\psi_A\rangle \pm |\psi_D\rangle |\psi_{A^*}\rangle \right] \quad (2.8)$$

$$E_E^{1,2} = E_{D^*} + E_A + \langle \psi_{D^*} \psi_A | \widehat{V}_{D,A} | \psi_{D^*} \psi_A \rangle \pm \langle \psi_{D^*} \psi_A | \widehat{V}_{D,A} | \psi_D \psi_{A^*} \rangle.$$

Wie aus Gleichung (2.8) zu erkennen, spaltet der erste angeregte Zustand auf. Die Energie der Zustände E_E^1 und E_E^2 setzen sich als Summe aus den Energien eines angeregten Monomers (hier der D) und eines Monomers im Grundzustand (hier der A), der Van-der-Waals Energie $\langle \psi_{D^*} \psi_A | \widehat{V}_{D,A} | \psi_{D^*} \psi_A \rangle$ und der sog. exzitonischen Aufspaltung $\langle \psi_{D^*} \psi_A | \widehat{V}_{D,A} | \psi_D \psi_{A^*} \rangle$ zusammen. Die Differenz zwischen dem Grundzustand E_G und der beiden ersten angeregten Zuständen E_E^1 und E_E^2 des Dimers ergibt

$$\Delta E_{Dimer}^{1,2} = \Delta E_{Monomer} + \Delta D \pm \langle \psi_{D^*} \psi_A | \widehat{V}_{D,A} | \psi_D \psi_{A^*} \rangle. \quad (2.9)$$

$\Delta E_{Monomer}$ ist die Differenz aus E_D und E_{D^*} und ΔD die Differenz der van-der-Waals-Terme aus Gleichung (2.6) und (2.8).

Bei weiterer Analyse der exzitonischen Aufspaltung stellt sich heraus, dass der erste, der dritte und der vierte Term im Operator $\widehat{V}_{D,A}$ (Gleichung (1.2)) keine Beiträge zur Matrix liefern. Hingegen liefert der zweite Term, also der elektronische Beitrag im Operator $\widehat{V}_{D,A}$, von Null verschiedene Werte, die mit der Punkt-Dipol-Näherung vereinfacht werden können[145]

$$\Delta E_{Dimer}^{1,2} = \Delta E_{Monomer} + \Delta D \pm \left[\frac{\vec{\mu}_D \vec{\mu}_A}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_D \vec{r})(\vec{\mu}_A \vec{r})}{r^5} \right]. \quad (2.10)$$

$\vec{\mu}_D$ und $\vec{\mu}_A$ sind die Übergangsdipolmomente vom Grundzustand in den angeregten Zustand für die Monomere D und A und \vec{r} ist der Ortsvektor des Dipolmoments von Monomer A ausgehend vom Dipolmoment des Monomers D.

Wenn D und A, wie es in dieser Arbeit untersucht wird, identisch sind, kann diese Gleichung weiter vereinfacht werden

$$\Delta E_{Dimer}^{1,2} = \Delta E_{Monomer} + \Delta D \pm \frac{|\vec{\mu}|^2}{r^3} (\cos \alpha - 3 \cos^2 \theta). \quad (2.11)$$

$\vec{\mu}$ ist das Übergangsdipolmoment eines Monomers, r ist der Abstand der Molekülzentren, α der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten der beiden Monomere und θ ist der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten und der Verbindungslinie der beiden Monomerzentren (Abb. 15).

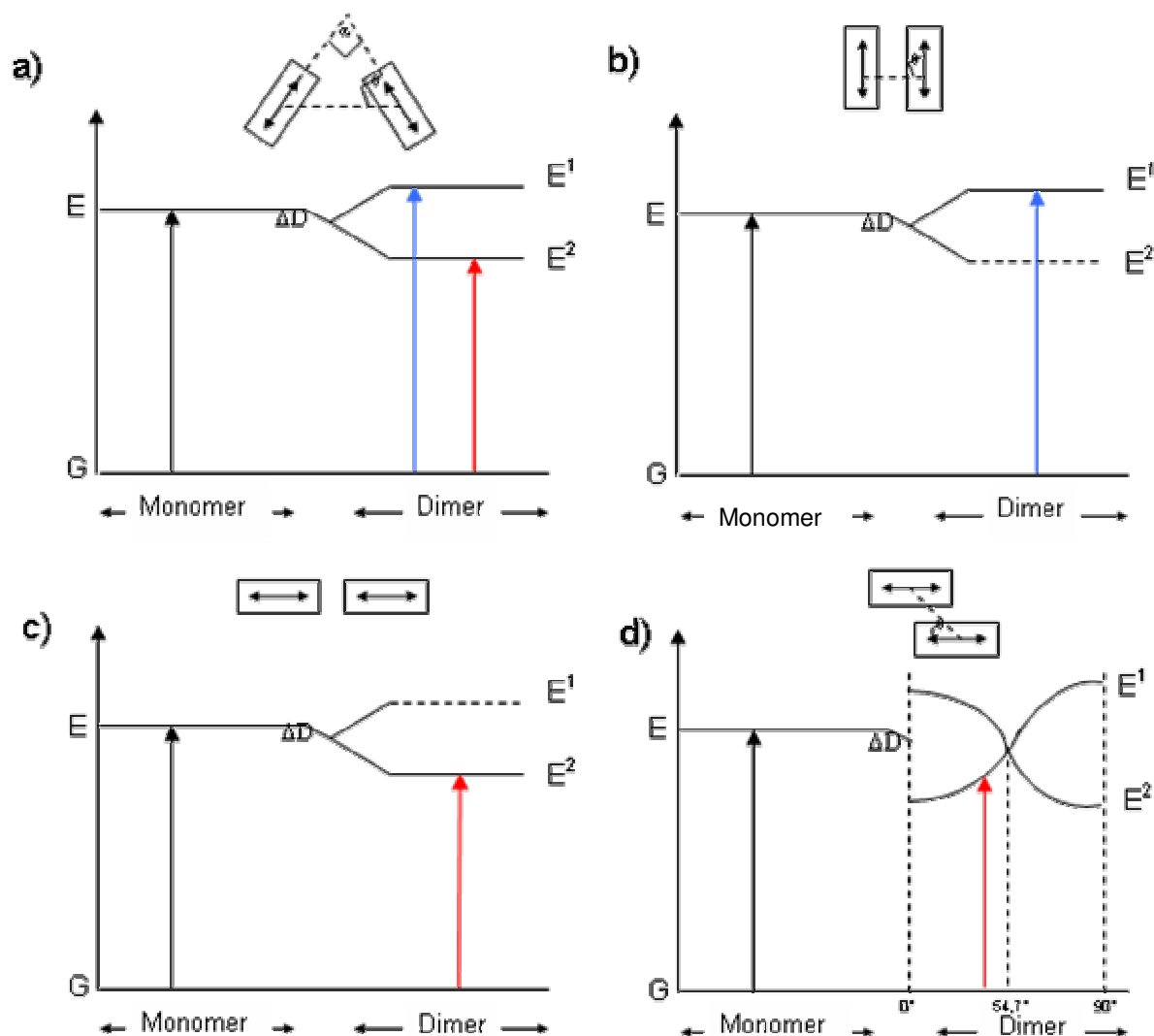


Abb. 15: Energieniveaus bei Dimeren mit exzitonischer Wechselwirkung im Fall von a) „obliquer“ Anordnung, b) „face-to-face“ Anordnung, c) „head-to-tail“ Anordnung und der d) „slipped-cofacial“ Anordnung. Die Kästchen stellen Moleküle dar, die Pfeile darin zeigen die Richtung des Übergangsdipolmoments an. Die schwarzen Pfeile in den Diagrammen zeigen die Übergänge in einem Monomer an. Die blauen Pfeile zeigen hypsochrom, die roten Pfeile bathochrom verschobene^p Übergänge in einem Dimer an. ΔD ist die Energieabsenkung aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkung.

^p gegenüber dem Monomerübergang

Ausgehend von Gleichung (2.11) können unterschiedliche Anordnungen zweier Moleküle zueinander betrachtet werden (Abb. 15). Abb. 15a) zeigt die sog. „oblique“ Anordnung ($0^\circ < \alpha < 90^\circ$, $0^\circ < \theta < 90^\circ$), in der sowohl α als auch θ ungleich Null sind. In dieser Anordnung sind zwei Übergänge erlaubt und somit sieht man im Spektrum eine Bandenaufspaltung im Vergleich zum Monomer. Bei der „face-to-face“ Anordnung ($\alpha = 0^\circ$, $\theta = 90^\circ$) in Abb. 15b) gibt es nur einen erlaubten Übergang und das führt im Spektrum zu einer hypsochromen Verschiebung des Singulett-Singulett-Übergangs im Vergleich zum Monomer Übergang. Außerdem steigt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs vom ersten angeregten Singulett-Zustand in den ersten angeregten Triplett-Zustand. Bei der „head-to-tail“ Anordnung ($\alpha = 0^\circ$, $\theta = 0^\circ$) in Abb. 15c) ist ebenfalls nur ein Übergang erlaubt, der bathochrom verschoben ist. Wenn nun die Moleküle gegeneinander verschoben sind, so dass sich der Winkel $\theta \neq 0$ und $\alpha = 0$ ist, wie in Abb. 15d) gezeigt, dann bezeichnet man die Anordnung als „slipped-cofacial“ ($\alpha = 0^\circ$, $0^\circ < \theta < 90^\circ$). Es ist somit möglich aus der Bandenverschiebung oder –aufspaltung im Absorptionsspektrum eines Dimers bezüglich des analogen Monomers die Anordnung der Monomereinheiten im Dimer zu bestimmen.

Die Beobachtung einer Bandenverschiebung oder einer Bandenaufspaltung im stationären Absorptionsspektrum eines Pc-Dimers mit einem Metall als Zentralatom kann jedoch auch durch den Verlust der D_{4h} -Symmetrie erklärt werden. Wie in *Abschnitt 2.1.1* erläutert, haben Metall-Pc im Unterschied zu metallfreien Pc (D_{2h} -Symmetrie) eine D_{4h} -Symmetrie. Im Absorptionsspektrum von Pc tritt bei einer D_{4h} -Symmetrie nur ein starker Q-Banden-Übergang, hingegen bei einer D_{2h} -Symmetrie zwei fast gleich starke Q-Banden-Übergänge auf (*Abschnitt 2.1.1*). Voraussetzung für diese Symmetrie ist jedoch zusätzlich eine symmetrische Substitution der Moleküle. Die in dieser Arbeit untersuchten Pc haben 8 identische Außengruppen. Wie in verschiedenen Publikationen sowohl experimentell [55,77,146] als auch theoretisch mit ZINDO/S-Berechnungen [147] gezeigt, verlieren Metall-Pc ihre D_{4h} -Symmetrie, wenn man sie unsymmetrisch substituiert. Das führt im Spektrum zu einer Aufspaltung der Q-Bande. So weist z. B. ein an einem Benzolring mit zwei Ethynyl-Gruppen substituiertes ZnPc in CHCl_3 eine Q-Bandenaufspaltung von $\Delta E \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ auf [77] .

2.4 Spektroskopische Methoden

Elektromagnetische Wellen transportieren nicht nur Energie sondern enthalten auch Informationen über ihre Herkunft nach der Wechselwirkung mit Materie. Die Entdeckung dieser Tatsache war die Geburt der Spektroskopie. Das Wort *Spektrum* kommt aus dem Lateinischen und bedeutet soviel wie „Erscheinung“ oder „Schema“. Unter optischer Spektroskopie versteht man die Gesamtheit aller qualitativen und quantitativen Analyseverfahren, die auf der Wechselwirkung von Licht mit toter und auch lebender Materie beruhen. Hierbei umfasst der Begriff Licht den Spektralbereich vom fernen ultravioletten, über den sichtbaren (VIS), bis zum nahen infraroten Spektralbereich. Isaac Newton führte schon in seinem grundlegenden Werk *Opticks* [148] (1704) den Begriff *Spektrum* im heutigen naturwissenschaftlichen Sinn ein. Er benutzte ein Glasprisma, um Sonnenlicht in seine Spektralfarben zu zerlegen. Danach folgten viele Wissenschaftler unterschiedlicher Fachrichtung, die sich für ihre Untersuchungen die spektralen Eigenschaften des Lichts zunutze machten. Zunächst nur mit dem bloßen Auge^q, später auch mithilfe eines Streugitters (Josef Fraunhofer, 1814). Gitter sind auch heute noch die Grundlage vieler Spektralapparate. Vor dem 20sten Jahrhundert gab es keine Theorie, um das komplexe spektrale Verhalten, welches alle Substanzen ausnahmslos zeigen, befriedigend zu erklären. Erst mit Entdeckung und Entwicklung der Quantentheorie gab es umfassende Möglichkeiten, die Beobachtungen theoretisch zu beschreiben.

Die optische Spektroskopie und ihre Anwendungen haben sich in den letzten Jahrzehnten extrem weiterentwickelt. Das steigende Interesse an optischer Spektroskopie ist in der Verbesserung der zeitlichen Auflösung, die Entwicklung der Datenanalyse und die verbesserte Messtechnik begründet. Mit diesen Fortschritten ist es möglich zeitaufgelöste Messungen mit ausreichender Auflösung durchzuführen und mit diesen Ergebnissen die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von z. B. Makromolekülen, Membranen und Proteinen zu bestimmen. Die optische Spektroskopie ist heutzutage zu einem wichtigen Instrument in der Biophysik geworden.

Die Bestimmung verschiedener optischer Parameter als Funktion der Wellenlänge („Spektrum“) und der Zeit („Kinetik“) liefert wertvolle Informationen, die mit anderen Analyseverfahren nicht oder kaum gewonnen werden können. In der vorliegenden Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften von Molekülen mittels stationärer als auch zeitaufgelöster

Spektroskopiemethoden im Spektralbereich von ultravioletten bis in den nahen infraroten untersucht. Im Folgenden werden die verwendeten Spektroskopieverfahren dargestellt. Neben diesen Spektroskopiemethoden wurden Electrospray-Ionisation-Massenspektroskopie (ESI-MS) und Kernspinresonanz Spektroskopie von Wasserstoffkernen im Molekül ($^1\text{H-NMR}$) von S. Makarov an den untersuchten Molekülen durchgeführt, auf dessen Ergebnisse in Kapitel 3 Bezug genommen wird.

2.4.1 Stationäre optische Spektroskopie

Die Grundzustandsabsorptionsmessungen wurden mit einem kommerziellen Spektrophotometer (Shimadzu UV-2501PC) durchgeführt. Der Fehler der Wellenlängenmessung wird vom Hersteller mit $\pm 0.5 \text{ nm}$ angegeben. Die stationären Fluoreszenzspektroskopiemessungen wurden in $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ Küvetten in Lösung aufgenommen. Die Anregung der Probe erfolgte mit der Kombination einer Dauerstrich-Xenon-Lampe (XBO 150) und einem Monochromator (LOT-Oriel, Bandbreite 10 nm). Die Detektion des Fluoreszenzlichts ist mit einem Polychromator zusammen mit einer gekühlten CCD Matrice (LOT-Oriel Instaspec IV) realisiert worden. Der Fehler der Wellenlängenmessung wird vom Hersteller mit $\pm 1 \text{ nm}$ angegeben. Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde Pyrophosphorbid *a* in Dimethylformamid ($\Phi_f = 0.28$) und IR140 in Dimethylsulfoxid ($\Phi_f = 0.10$) [149] als Referenz verwendet. Die OD wurde kleiner als 0.05 in der Absorptionsbande mit der niedrigsten Energie gewählt, um Reabsorptionseffekte zu vermeiden [150]. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute Φ_u einer unbekannten Substanz im Vergleich zu einem Standard Φ_s wird nach folgender Gleichung bestimmt [150].

$$\Phi_u = \frac{A_s}{A_u} \frac{F_u}{F_s} \frac{n_u^2}{n_s^2} \Phi_s, \quad (2.12)$$

wobei A_u die Absorption, F_u das integrierte stationäre Fluoreszenzsignal und n_u der Brechungsindex des Lösungsmittels der unbekannten Substanz bzw. mit dem Index S des Standards bei der Anregungswellenlänge ist. Wiederholte Messungen haben gezeigt, dass unter den gegebenen Umständen Fluoreszenzquantenausbeuten mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \%$ bestimmbar sind.

^q z. B. Flammfärbung zum Nachweis eingebrachter Substanzen

Eine wichtige Messtechnik in dieser Arbeit ist die Aufnahme von stationären Anregungsspektren. Ein Anregungsspektrum ist die Darstellung des Integrals der Fluoreszenzintensität über der jeweiligen Anregungswellenlänge. Bei der Messung einer Probe, die nur ein Molekül mit einer Fluoreszenz beinhaltet, sollte das Anregungsspektrum bei niedrigen Konzentrationen mit dem Absorptionsspektrum dieser Probe übereinstimmen. Um den Aufwand für den Experimentator gering zu halten, wurde eine computergesteuerte Motorsteuerung (Oriel, 20010 350NL) verwendet, die den Anregungsmonochromator betreibt. Zur Auswertung dieser Spektren wurde in Zusammenarbeit mit Dmitri Fix ein Programm in Origin[®] geschrieben, welches eine multilineare Regression durchführt. Das Programm minimiert die Abweichung zwischen einer Linearkombination der gemessenen DAFS-Spektren (*Abschnitt 2.4.3.2*) und des Fluoreszenzsignal bei den einzelnen Anregungswellenlängen einer Probe mittels linearer Regression. Die Variablen der Fitprozedur sind die Wichtungsfaktoren der einzelnen DAFS-Spektren. Diese gefitteten Wichtungsfaktoren werden über der Anregungswellenlänge dargestellt und ergeben das Anregungsspektrum, welches mit dem Absorptionsspektrum verglichen werden kann.

2.4.2 Zeitaufgelöste optische Spektroskopie

2.4.2.1 *Transiente Absorptionsspektroskopie im Pikosekunden-Zeitbereich*

Die Interkombinationsquantenausbeute ϕ_{ISC} und Absorption angeregter Zustände wurde mittels der Transienten Absorptionsspektroskopie im Pikosekunden-Zeitbereich (ps-TAS) untersucht. Das Schema des experimentellen Aufbaus ist in Abb. 16 gezeigt. Um die transiente Absorption einer Substanz zu messen, wird ein Pumpstrahl benötigt. Dieser Pumpstrahl wird im verwendeten Aufbau von einem optisch parametrischen Verstärker (OPG/OPA, Ekspla PG 401/SH), der von dritten Harmonischen eines Nd³⁺:YAG Lasers (PL2143A, Ekspla, 355 nm) mit einer Pulsbreite von 25 ps gepumpt wird, erzeugt. Dieser OPG/OPA erzeugt gepulstes Laserlicht in einem Spektralbereich von 200–2300 nm. Des Weiteren wird ein Weißlichtkontinuum als Teststrahl benötigt. Dieses Weißlichtkontinuum wird im vorliegenden Aufbau mittels eines D₂O/H₂O-Gemisches, angeregt durch die Grundwelle des Nd³⁺:YAG Lasers, erzeugt. Bevor das Weißlichtkontinuum die Probe passiert, wird es in zwei Teile aufgetrennt, um einen Mess- und einen Referenzstrahl zu erhalten. Zur Vermeidung von Anisotropie-Effekten wird das Weißlicht mit einem Polarisator in der Position des „Magischen Winkels“

($54,7^\circ$) relativ zur Polarisation des Anregungslichts polarisiert. Der durch die Probe transmittierte Strahl als auch der Referenzstrahl werden jeweils in eine optische Glasfaser fokussiert und simultan auf unterschiedlichen Bereichen einer CCD-Matrix (LOT-Oriel, Instaspec IV) abgebildet.

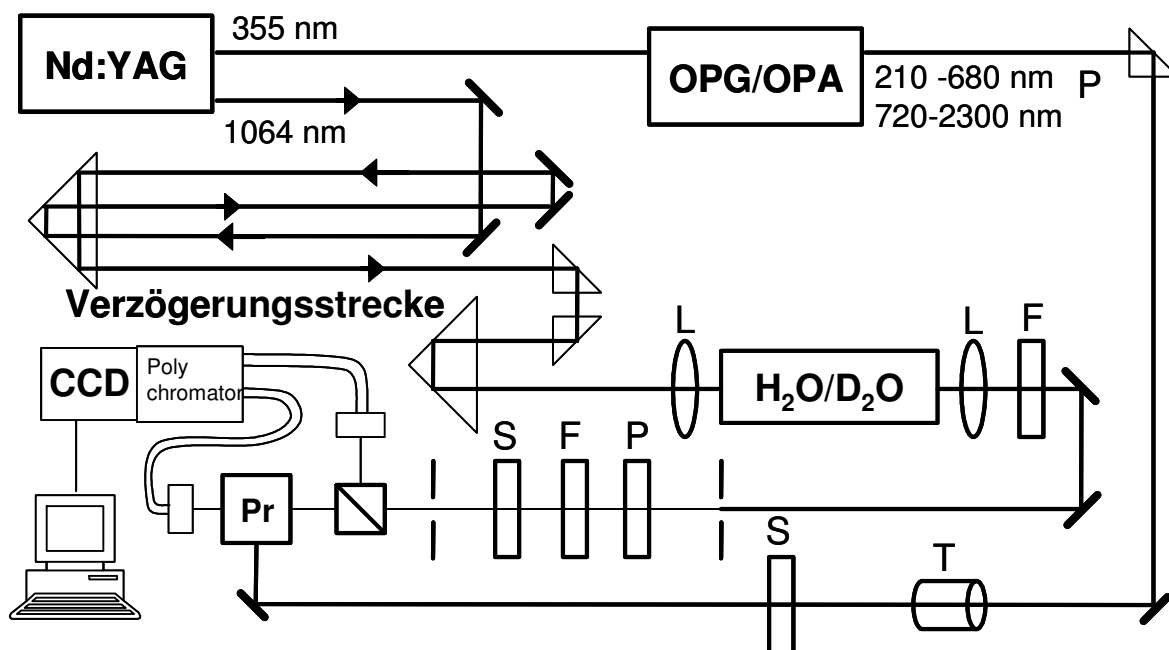


Abb. 16: Schematischer Aufbau der ps-TAS. Nd:YAG: Laser, OPG/OPA: Optisch parametrischer Verstärker, CCD: CCD-Matrix; L: Linse, F: Filter, S: Shutter, P: Polarisator, T: Teleskop, Pr: Probe, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$: Gemisch aus Wasser und schwerem Wasser.

Die Probe befindet sich in einer 5 mm Küvette in Lösung. Die Besetzungsdichtenänderung ist stark von der lokalen Intensität des Pumpulses abhängig. In Ausbreitungsrichtung des Pumpulses nimmt die Intensität aufgrund der Absorption in der Probe ab. Durch eine geeignete Wahl des Testgebietes wird ein Bereich mit homogener Anregungsdichte getestet. Dies wird im vorliegenden Aufbau durch eine Geometrie gewährleistet, bei der die Ausbreitungsrichtung vom Pumpstrahl orthogonal zu der des Testpulses verläuft. Die mechanische Verzögerungsstrecke erlaubt eine Messung der lichtinduzierten Veränderungen des Absorptionsspektrums bei verschiedenen Verzögerungszeiten bis zu 15 ns nach der Anregung. Die OD aller Proben wurde zu 1.0 im Maximum der Absorptionsbande mit der niedrigsten Energie eingestellt. Die Besetzungsänderung betrug nie mehr als 30 %, da sonst eine Messung unter „Magischen Winkel“ nicht den Einfluss der Anisotropie der Probe vermeidet [151].

Als Messgröße wird bei der TAS die Änderung der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Testpuls dargestellt, die über die Beziehung

$$\Delta OD(\lambda, t) = OD^*(\lambda, t) - OD(\lambda, t) = -\log_{10} \frac{T^*(\lambda, t)}{T(\lambda)} \quad (2.13)$$

ermittelt wird. ΔOD ist dabei die Änderung der optischen Dichte, OD^* die optische Dichte der angeregten Probe, OD die optische Dichte der nicht angeregten Probe, T^* die Transmission der angeregten Probe, T die Transmission der nicht angeregten Probe, λ die Wellenlänge und t die Zeit nach der Anregung.

Die Auswertung der ΔOD -Spektren ist wesentlich komplizierter als die der Grundzustandsabsorptionsspektren. Nach der Anregung der Probe liegt ein Teil der Moleküle in unterschiedlichen angeregten Zuständen vor. Ein Teil verbleibt jedoch im Grundzustand, so dass es oft zu einer spektralen Überlagerung der Absorptionsbanden der jeweiligen Molekülzustände kommt. Konkurrierende Deaktivierungsprozesse können die Interpretation der zeitlichen Entwicklung des Absorptionssignals weiter erschweren. Selbst unter der Vereinfachung, dass sich die Moleküle unmittelbar nach der Anregung nur im ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 bzw. im Grundzustand S_0 befinden, setzt sich das ΔOD -Signal aus folgenden drei Transienten zusammen (Abb. 17): die verminderte Grundzustandsabsorption der verbleibenden Moleküle im S_0 -Zustand, was als gesättigte Absorption bezeichnet wird, die induzierte Absorption und die stimulierte Emission der Moleküle aus dem S_1 -Zustand. Die verminderte Besetzung des Grundzustands führt zu einem „Ausbleichen“ der Grundzustandsabsorptionsbande, hingegen die stimulierte Emission bewirkt eine spektral abhängige Verstärkung des Testpulses und wird deshalb transiente Verstärkung genannt. Unter Berücksichtigung aller drei Transienten erhält man für das ΔOD -Signal in einem Zwei-Niveau-System folgenden Ausdruck:

$$\Delta OD(\lambda, t) = \frac{l}{\ln 10} N_1(t) \left[\sum_{i=2}^{\infty} \sigma_{S_1 \rightarrow S_i}(\lambda) - \sigma_{S_1 \rightarrow S_0}(\lambda) - \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_{S_0 \rightarrow S_i}(\lambda) \right] \quad (2.14)$$

Die Länge des Weges in der Küvette ist l . N_1 ist die Besetzungsdichte der Moleküle im Zustand S_1 . σ ist der Absorptionsquerschnitt des jeweiligen Übergangs (umfasst auch den Wirkungsquerschnitt $\sigma_{S_1 \rightarrow S_0}$ der stimulierten Emission aus dem S_1 -Zustand).

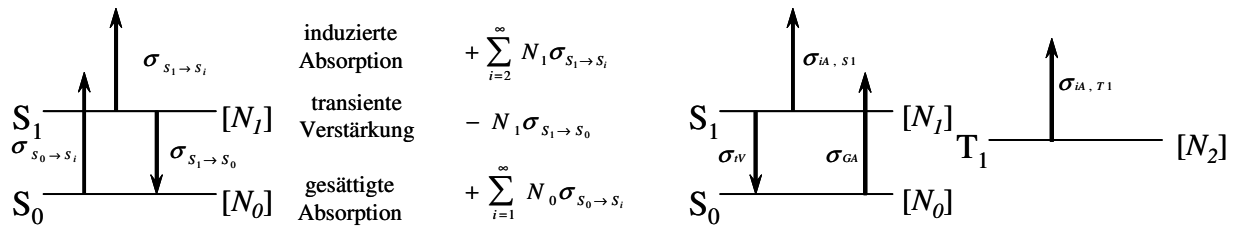


Abb. 17: Transienten des ΔOD -Signals in einem Zwei-Niveau-System (links) bzw. in einem Drei-Niveau-System (rechts). $[N_0]$, $[N_1]$, $[N_2]$ sind die Besetzungsdichten der einzelnen Zustände.

Die spektral abhängigen Absorptionsquerschnitte werden zu den Querschnitten der einzelnen Transienten zusammengefasst (Abb. 17):

$$\Delta OD(\lambda, t) = \frac{l}{\ln 10} N_1(t) [\sigma_{ia}(\lambda) - \sigma_{iv}(\lambda) - \sigma_{GA}(\lambda)] \quad (2.15)$$

$\sigma_{ia}(\lambda)$, $\sigma_{iv}(\lambda)$, $\sigma_{GA}(\lambda)$ sind die Absorptionsquerschnitte der induzierten Absorption (des angeregten Zustands), transienten Verstärkung (stimulierter Emission) und Grundzustandsabsorption.

Da für die in dieser Arbeit betrachteten Substanzen mindestens drei Niveaus betrachtet werden müssen (S_0 , S_1 , T_1), ergibt sich folgender Ausdruck [152] :

$$\Delta OD(\lambda, t) = \frac{l}{\ln 10} [(\sigma_{ia, S_1}(\lambda) - \sigma_{iv}(\lambda)) N_1(t) - \sigma_{GA}(\lambda) \Delta N_0(t) + \sigma_{ia, T_1}(\lambda) N_2(t)] \quad (2.16)$$

Hier ist σ_{ia, S_1} der Absorptionsquerschnitt des S_1 -Zustands bzw. σ_{ia, T_1} des T_1 -Zustandes und $\Delta N_0(t)$ ist die Konzentration der im Grundzustand fehlenden Moleküle ($\Delta N_0 = N_1 + N_2$).

Die durch die ps-TAS-Messungen erhaltenen Daten wurden mithilfe der Kompensationsmethode [152,153] ausgewertet. Wiederholte Messungen einer Probe, die keine Tripletbesetzung zeigt, ergaben, dass sich mit dieser ps-TAS Interkombinationsquantenausbeuten ϕ_{ISC} mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ bestimmen lassen.

2.4.2.2 Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung

Für die Messungen der Fluoreszenzlebensdauern wurde die Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (TCSPC) verwendet. Bei dieser Messtechnik wird die Probe mittels eines gepulsten Lasers angeregt und die zeitliche Differenz zwischen Anregungspuls und Auftreffen eines von der Probe emittierten Fluoreszenzphotons auf einem Detektor (Photomultiplier) gemessen. Es muss darauf geachtet werden, dass höchstens ein Molekül pro Laserpuls angeregt wird, da es sonst zu einer künstlichen Überbewertung des jeweils schneller emittierten Photons kommt (pile up Effekt) [154]. Unter der Annahme, dass Chromophore ergodische Quantensysteme sind, kann aus einer Vielzahl solcher Ereignisse ein Histogramm erstellt werden, in dem die Anzahl der gezählten Photonen gegen die Zeitdifferenz aufgetragen wird. Das Histogramm stellt dann das zeitliche Verhalten der Fluoreszenz dar, aus der sich die Lebensdauer des ersten angeregten Zustands bestimmen lässt.

Im Experiment werden die gemessenen Daten $d(t_i)$ an diskreten Punkten t_i aufgenommen. Mathematisch sind die gesuchten Größen des Systems Parameter p einer Modellfunktion $f(p, t_i)$, welche durch einen Algorithmus zur Minimierung der Abweichung zwischen Modell und Messdaten berechnet werden. Das Bewertungskriterium zur Beurteilung der Abweichung zwischen Modell und Messdaten ist der χ^2 -Wert:

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{f(p, t_i) - d(t_i)}{\sigma(t_i)} \right)^2 \quad (2.17)$$

Dieses Bewertungskriterium kann von der Maximum-Likelihood-Methode unter der Annahme von Gauß-verteilten Fehlern σ abgeleitet werden [155]. Diese Annahme stimmt sogar für Poisson-verteiltes Rauschen im Großsignal-Fall, da dort die Poisson-Verteilung gut durch die Gauß-Verteilung approximiert werden kann. Numerische Rechnungen zeigen, dass diese Annahme bei über 100 Zählereignissen gerechtfertigt ist [156].

Wenn man in der vorteilhaften Situation ist, die individuellen Fehler für jede diskrete Messung $\sigma(t_i)$ zu kennen, dann ist der χ^2 -Wert gleich der Anzahl N der diskreten Messpunkte. Unter Annahme einer Korrelation zwischen den durch die Modellfunktion eingeführten Parametern p ist das sog. reduzierte χ_{red}^2 definiert als:

$$\chi_{red}^2 = \frac{\chi^2}{N - p} \quad (2.18)$$

Folglich gibt ein Modell mit einem Satz von optimierten Parametern einen χ^2 -Wert von 1. Bei all diesen Überlegungen muss immer beachtet werden, dass der χ^2 -Test nur eine mathematische Berechnung der Abweichung von einem angesetzten Modell ist. Bei diesem Test kann auch ein physikalisch falsches Modell gute mathematische Ergebnisse erzielen. Aus diesem Grunde müssen die zugrunde gelegten Modellfunktionen immer mit viel Bedacht und unter Einbeziehung aller physikalischen Möglichkeiten gewählt werden.

Je nach Art und Zusammensetzung der Probe kann die Modellfunktion für Messdaten der TCSPC als Summe von Exponentialfunktionen beschrieben werden. Dieses Modell stimmt jedoch nur dann, wenn der Anregungspuls einem δ -Puls entspricht. Im Experiment hat der Anregungspuls jedoch eine gewisse Halbwertbreite (ps oder sogar fs), die klein genug gegenüber der Fluoreszenzlebensdauer (ns) ist. Trotzdem entsteht in jedem System durch den jeweiligen Detektor und durch die optischen Elemente im Aufbau eine Verbreiterung des gemessenen Anregungspulses. Diese Reaktion des jeweiligen Systems wird mit der Messung der sog. Apparatefunktion (IRF) bestimmt. Diese IRF wurde mithilfe einer Streulösung (Ludox in H_2O , Aldrich) gemessen, die anstelle der Probe in den Strahlengang eingebracht wird. Unter Berücksichtigung der IRF ergibt sich die Modellfunktion $f(p, t)$ als eine Summe von Exponentialfunktionen gefaltet mit der IRF:

$$f(p, t) = \left(\sum_i a_i \exp\left(\frac{t}{\tau_i}\right) \right) \otimes IRF(t - z). \quad (2.19)$$

Die jeweilige Amplitude ist a_i und die jeweilige Lebensdauer ist τ_i . Die beschriebene Anpassung der Messdaten an die gewählte Modellfunktion wird mithilfe des Programms vfit [157] durchgeführt. Da für die Messung einer Probe im Gegensatz zur Messungen der IRF ein Langpassfilter verwendet werden muss, lässt das Programm auch eine zeitliche Verschiebung z zwischen der Modellfunktion und dem Messsignal zu.

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau können Fluoreszenzlebensdauern von 20 ps bis ca. 30 ns bestimmt werden. Die Fehler der Lebensdauern werden durch das Programm vfit [157] unter Nutzung des support plane approach [150] bestimmt.

2.4.3 Modifikation und Erweiterung des TCSPC-Messplatzes

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein bestehender TCSPC-Messplatz in der Art modifiziert und erweitert, dass er den spezifischen Anforderungen, die sich im Laufe dieser Arbeit ergaben, genüge. Diese Modifikationen und Erweiterungen umfassen die Anregungsquellen, die Geometrie des Aufbaus und damit die Empfindlichkeit des Systems sowie die Möglichkeit die Anisotropie einer Probe über einen großen Wellenlängenbereich zu messen. Des Weiteren wurde eine Strategie zur Justage des System entwickelt, um fehlerhafte Messungen zu vermeiden. Mit diesem verbesserten Aufbau konnte die Technik der lebensdauerassoziierten Fluoreszenzspektroskopie (DAFS) angewendet werden. Die spezifischen Anforderungen an den Aufbau werden im Folgenden zusammen mit den jeweiligen Modifikationen und Erweiterungen erläutert.

2.4.3.1 Technische Erweiterung

Aufbau

Der optimierte Aufbau des TCSPC-Messplatzes ist in Abb. 18 dargestellt. Zunächst soll der generelle Verlauf einer Messung kurz erläutert und anschließend die Modifikationen und Erweiterungen im Vergleich zur Ausgangssituation dargestellt werden.

Eine Linse L_1 ($f = 50$ cm) fokussiert den einfallenden Laserstrahl so, dass seine Taille sich direkt in der Probe befindet. Um ein Referenzsignal für die Messung der Zeitdifferenz zwischen Anregungspuls und Detektion des Fluoreszenzphotons zu erhalten, wird ein Teil des Strahls auf eine Photodiode (PD) ausgekoppelt. Die Zeitdifferenz wird mit einem sog. Time-to-Amplitude-Converter (TAC) gemessen. Um einen pile-up Effekt zu vermeiden, wird die Intensität des Anregungslichtes so eingestellt, dass bei höchstens jedem tausendsten Laserpuls ein Photon detektiert wird. Die Messelektronik wird im sog. „Reverse Start Stop Mode“ betrieben. Dabei beginnt der TAC die Zeit zu messen, wenn der thermoelektrisch gekühlte Mikrokanalplatten-Photomultiplier (MCP-PMT) ein Signal detektiert und stoppt beim nächsten Signal an der PD. Durch diese Technik kann die Zeitdifferenz zwischen Anregungspuls und Detektion bestimmt werden und erreicht gleichzeitig eine Entlastung der Elektronik. Das durch einen Polarisator (P_1) polarisierte Laserlicht wird dann über einen 90° -Spiegel in die sich 20 cm oberhalb des Lasertisches befindende Probe gelenkt. Eventuell entstehendes Streulicht wird durch einen Filter (F) herausgefiltert und dadurch vom Fluoreszenzlicht getrennt. Nach diesem Filter passiert das Fluoreszenzlicht einen Polarisator (P_2), dessen Polarisations-

achse sich stufenlos einstellen lässt. Somit ergibt sich die Möglichkeit, entweder in der Position des magischen Winkel ($54,7^\circ$) zu messen, um einen Lichtanteil zu selektieren, der frei von Rotationseffekten ist oder die zeitabhängige Anisotropie der Probe mit Messungen bei 0° und 90° bezüglich der Polarisation des einfallenden Licht zu bestimmen. Bei jeder Messung wurde die optische Dichte (OD) der energieärmsten Absorptionsbande der jeweils gelösten Substanzen auf kleiner 0.2 eingestellt, um Reabsorptionseffekte in der Probe zu vermeiden [150]. Mit einem Monochromator (MC) wird die Detektionswellenlänge selektiert. Die Photonen werden von dem MCP-PMT detektiert und die erzeugten Signale von einer PCI-TCSPC-Kontrollerkarte (SPC-630 Becker & Hickl) verarbeitet.

Ein wesentlicher Mangel des bestehenden Systems bestand in der eingeschränkten Zahl von Anregungswellenlängen. Es standen lediglich ein Ti:Sa-Oszillator (700 nm - 940 nm), der mit einem BBO-Kristall (β -Bariumborat) frequenzverdoppelt werden konnte und ein akustooptisch modulierter Argon-Laser (514 nm) zur Verfügung. Da die Proben in dieser Arbeit über einen Wellenlängenbereich von UV bis zum NIR Spektralbereich angeregt werden sollten, mussten zusätzliche Anregungsquellen installiert werden.

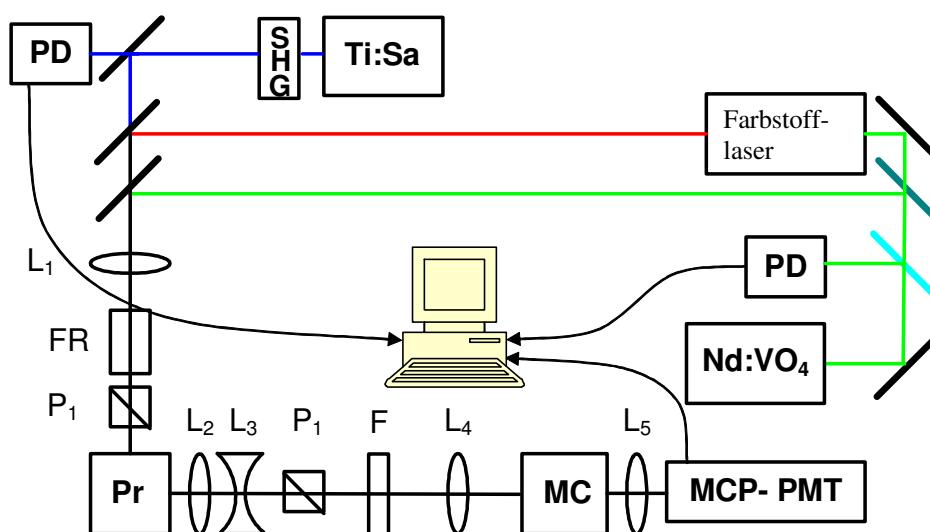


Abb. 18: Schematischer Aufbau des TCSPC-Messplatz. PD: Photodiode, Ti:Sa: Titan-Saphir-Laser (800 nm), Nd:VO₄: gepulster Laser (13 ps, 532 nm), Farbstofflaser: Synchron gepumpt, Farbstoff: DCM (610-670 nm) SHG: Second-Harmonic-Generator, L: Linse, FR: Fresnel-Rhombe, P: Glan-Luft-Polarisatoren, F: Filter, Pr: Probe, MC: Monochromator, MCP-PMT: Mikrokanalplatten-Photomultiplier.

Der schon installierte Ti:Sa-Oszillator (Coherent: Mira, betrieben bei 800 nm, 76 MHz, 120 fs), der von einem Nd:YAG-Laser (Coherent: Verdi V6) gepumpt wird wurde beibehalten. Die

in der Arbeitsgruppe Photobiophysik gebaute SHG-Stufe wurde unter Verwendung von stärker fokussierenden Linsen und einem neuen β -Bariumborat-Kristall (BBO) bis auf eine Konversionseffizienz von 18 % gebracht. Der Argon-Laser wurde durch einen gepulsten, frequenzverdoppelten, linear polarisierten Nd:VO₄-Laser (Cougar, Time Bandwidth Products) mit einer Wellenlänge von 532 nm, einer Pulsbreite von 13 ps und einer Repititionsrate von 60 MHz ersetzt. Um die Anregung im Bereich der Q-Banden von Tetrapyrrolen zu ermöglichen, wurde ein von 610-670 nm durchstimmbarer Farbstofflaser (Modell 599, Coherent, Farbstoff: DMC in Ethanol/Ethylenglycol) aufgebaut, der synchron vom Nd:VO₄-Laser gepumpt wird. Die Kavität des Farbstofflaser wurde an die des Nd:VO₄-Laser angepasst.

Weitere Einschränkung ergaben sich durch den geometrischen Aufbau des Systems sowohl hinsichtlich der Anregungs- als auch der Detektionseinheit. In der Anregungsgeometrie wurde die Intensität des einfallenden Strahls mit einem Graukeil geregelt, der einen Strahlversatz zur Folge hatte. In der Detektionsgeometrie wurde eine Polarisationsfolie zur Selektion des von der Probe emittierten Lichts genutzt. Polarisationsfolien haben einen großen Akzeptanzwinkel, polarisieren das Licht jedoch nur in einem bestimmten spektralen Bereich. Im vorhandenen Aufbau handelte es sich dabei um einen colorPol[®]-Filter der Firma Codixx[®], der einen Spektralbereich von 550-900 nm umfasst.

Um diese Beschränkungen des Systems zu beseitigen, wurden zwei wichtige Veränderungen vorgenommen. Auf der einen Seite wurde ein drehbarer Fresnelrhombus (FR) eingebaut, der zur Drehung der Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht dient. Dieser FR besteht aus zwei mit optischem Kontakt verbundenen Fresnelschen Parallelepipeden aus Kronglas BK 7, die durch vierfache Totalreflexion zusammen eine Phasendifferenz von 180° zwischen der senkrecht und parallel zur Einfallsebene schwingenden Komponente des Lichtes bewirken. Hinter diesem FR wurde ein Glan-Luft-Prisma (P₁) in den Strahlengang eingebaut. Die Schwingungsebene des einfallenden Laserlichts wird mit dem FR so weit verändert bis das durch das fixierte P₁ fallende Licht, die richtige Intensität für die jeweilige Messung hat. Der FR in Kombination mit dem P₁ dient als stufenlose Einstellung der Intensität ohne einen Strahlversatz zu erzeugen.

Die Polarisationsfolie zwischen Probe und MCP-PMT (R3809-01, Hamamatsu) wurde durch ein Glan-Luft-Prisma (P₂) ersetzt. Der Vorteil dieser Polarisatoren liegt in dem weiten spektralen Bereich, in dem sie eingesetzt werden können (hier: 400-1200 nm). Ein Nachteil ist ihr

kleiner Akzeptanzwinkel. Aus diesem Grunde wurde eine spezielle optische Geometrie verwendet. Der Grundaufbau bei der Abbildung des Fluoreszenzlichtes auf den Monochromator (77200, LOT-Oriel) ist eine 4f-Geometrie. Da das Fluoreszenzlicht für das P_2 parallelisiert werden muss, wurden noch zusätzliche Linsen verwendet. Dabei wird zunächst das Fluoreszenzlicht der Probe mit einer großen konvexen Linse L_2 fokussiert. Dieses Licht wird dann mittels einer konkaven Linse L_3 parallelisiert, damit der Akzeptanzwinkel für den P_2 eingehalten wird.

Eine weitere Beschränkung des ursprünglichen TCSPC-Aufbaus war eine geringe Transmissivität. Proben mit geringen Fluoreszenzquantenausbeuten (z. B. die annellierte trinukleare Pc in dieser Arbeit) konnten mit dem ursprünglichen Messplatz nicht vermessen werden. Um dem Verlust von Signalintensität entgegen zu wirken, wurden zwei zusätzliche Linsen (L_4 und L_5) eingebaut. Für die Fokussierung des Fluoreszenzlichts auf den Monochromator-Spalt mit der Linse L_4 wird die Blendenzahl F des MC berücksichtigt werden. Die Blendenzahl L beschreibt das ideale Verhältnis von Brennweite f der Linse zur Größe D des Öffnungsspalts eines MC, so dass das einfallende Licht optimal auf dem Gitter abgebildet wird:

$$L = \frac{f}{D}. \quad (2.20)$$

Die Linse L_5 fokussiert das vom Monochromator spektral selektierte Licht auf den MCP-PMT. Durch die neue Geometrie des Aufbaus konnte die Empfindlichkeit des Systems um Faktor 5 erhöht werden.

Justage

Im Laufe der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit stellte sich heraus, dass bei einem TCSPC-Messplatz die Strahlposition des einfallenden Lichtes in der Küvette von entscheidender Bedeutung für die jeweilige Messung ist. Aus diesem Grund wurde eine Strategie entwickelt, die es ermöglicht, die Anlage zu justieren und den Erfolg direkt zu kontrollieren. Zunächst wird der einfallende Laserstrahl auf zwei Irisblenden im Anregungsstrahlengang vorjustiert. Anschließend wird eine Feinjustage auf zwei weitere Blenden vorgenommen. Das entscheidende Kriterium, ob der Anregungsstrahl an der richtigen Position ist, zeigt die Abbildung des Fluoreszenzlichts einer Probe im MC. Abb. 19 zeigt zwei mögliche Bilder, die im MC entstehen können. Abb. 19b zeigt die Abbildung des Fluoreszenzlichts im MC bei einer

mangelhaften Justage des einfallenden Laserstrahls. Bei Erscheinen von Abb. 19a im MC wurde das Anregungslicht richtig justiert.



Abb. 19: Schematische Abbildung des Fluoreszenzlichts im Monochromator. a) Der einfallende Laserstrahl passiert die Probe an der richtigen Stelle. b) Die Justage ist nicht ausreichend.

Für eine Kontrolle der Justage wird der Farbstoff Rhodamin 6G in Ethanol mit der bekannten Lebensdauer von $\tau_{Fl} = 3.71 \pm 0.03$ ns vermessen. Abb. 20 zeigt das Fluoreszenzabklingsignal samt Auswertung und Residuen von Rhodamin 6G in Ethanol für zwei verschiedene Qualitäten der Justage. In Abb. 20a ist das Signal mit einer präzisen Einkopplung und in Abb. 20b bei einer unzureichenden Justage zu sehen. Die Daten wurden in beiden Fällen mit einer monoexponentiellen Fitfunktion angepasst. Die in Abb. 20a dargestellte Messung ergibt mit einem monoexponentiellen Fit und eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 3.71$ ns ($\chi^2 = 1.11$). Die Messungen der gleichen Probe mit unzureichender Justage ist in Abb. 20b dargestellt. Der monoexponentielle Fit dieser Messkurve ergibt eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 3.70$ ns mit einem $\chi^2 = 1.67$. In den Residuen ist eine deutliche Abweichung des Fits von der Messkurve im Bereich der ersten Nanosekunde nach dem Anregungspuls zu erkennen. Diese Messkurve lässt sich deutlich besser mit einem zweifachexponentiellen Fit mit den Lebensdauern $\tau_1 = 3.73$ ns und $\tau_2 = 0.33$ ns mit $\chi^2 = 1.08$ anpassen. Eine Messung bei unzureichender Justage kann fatale Folgen für die Interpretation von Messungen an Systemen mit Quenchern, Untersuchungen von Energie- und Elektronentransfer oder bei vermeintlichen Verunreinigungen haben. In solchen Systemen treten häufig mindestens biexponentielle Abklingverhalten der Fluoreszenz auf. Da eine unzureichende Justage des TCSPC-Messaufbaus eine zweite vermeintliche Fluoreszenzlebensdauer ergibt, kommt es zu einer fehlerhaften Interpretation der Messergebnisse.

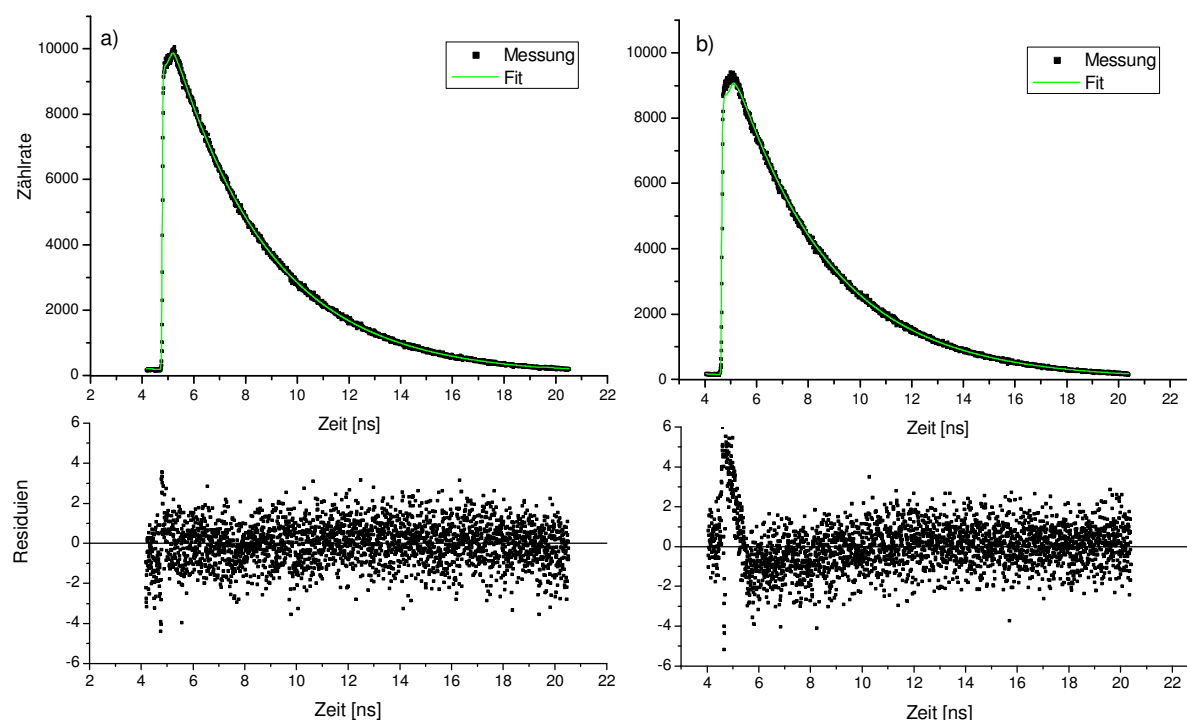


Abb. 20: TCSPC-Messung (Punkte) mit monoexponentiellen Fit (grün) und Residuen von Rhodamin 6G in Ethanol. a) Die Justage-Prozedur wurde durchgeführt, b) Die Justage-Prozedur wurde nicht durchgeführt.

Grund für diese zusätzliche Zeit ist eine nicht vollständige Polarisation des Lichts im Polarisator P_2 . Hierdurch werden die Rotationseffekte nicht vollständig unterdrückt und die Folge ist eine zusätzliche Abklingzeit. Eine Zeit von 0.33 ns entspricht ungefähr der Rotationskorrelationszeit eines Moleküls der Größe von Rhodamin 6G in Ethanol. Die Durchführung der beschriebenen Prozedur ist zwingend notwendig und eine Kontrolle mit dem Farbstoff Rhodamin 6G in Ethanol bei einer Anregung von 532 nm, Coumarin 153 in Ethanol bei einer Anregung von 400 nm und H_2TPP in Ethanol bei Anregungen von 610-670 nm ist unerlässlich.

Temperaturabhängige Messungen

Der TCSPC-Messplatz wurde so erweitert, dass auch temperaturabhängige Messungen in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 80 K durchgeführt werden können. Bei diesen Messungen werden die Proben in einem Kryostaten (Oxford-Instruments, OptistatDN) mit einem Controller (Oxford-Instruments) positioniert, wobei die äußere Kammer mit flüssigem Stickstoff gefüllt und die Probenkammer während der Messungen mit gasförmigem Stickstoff gespült wird, um ein Ausfrieren von Wasser und Sauerstoff in der Luft zu verhindern. Für diese Messungen wurde eine Halterung konstruiert, die den Kryostaten in der vorhandenen Probenkammer des TCSPC-Messplatzes richtig positioniert. Die Temperatursteue-

rung erfolgt mit einer Heizwendel in der Kryostatenwand, dessen Temperatur über den Controller elektronisch eingestellt werden kann. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Stickstoffs kann manuell über ein Ventil reguliert werden. In der äußersten Kammer wird zur Verhinderung der Wärmeleitung mit einer Turbomolekularpumpe ein Vakuum aufrechterhalten. Die Temperaturmessung selbst erfolgt durch einen PT-100-Temperatursensor, der knapp über der Küvette mit der Probenlösung positioniert ist.

Filme

Es wurde ein Probenhalter für Filme konstruiert, der sich einfach in die Probenkammer einschrauben lässt. Für die Messungen mit Filmen ist es wichtig eine zusätzliche konkave Linse, die 5 cm unterhalb des Films eingesetzt wird, zu verwenden. Mit dieser Maßnahme wird der Anregungsstrahl aufgeweitet und ein schnelles Ausbleichen an einer kleinen Stelle der nur 100 μm dünnen Filme verhindert.

Automatisierung der TCSPC

Bei einer DAFS-Messung (*Abschnitt 2.4.3.2*) werden TCSPC-Spektren bei verschiedenen Detektionswellenlängen aufgenommen. Dabei sind nicht selten 50-100 Messungen nacheinander nötig, bei denen ausschließlich die Detektionswellenlänge am Monochromator verändert wird. Um den experimentellen Aufwand bei DAFS-Messungen gering zu halten, wurde der TCSPC-Messplatz automatisiert. Dafür ist ein Programm (Hartmut Gruber, Visual Basic) geschrieben worden, dass einerseits über eine RS232-Schnittstelle den Motorkontroller (Oriel, Model 20010) des MC steuert und andererseits die Kontrolle verschiedener Funktionen der Messkarte zulässt. Für die Kommunikation mit der Messkarte wurde auf eine Treiber-Sammlung (*Becker&Hickl*) zurückgegriffen. Ein Blockdiagramm des Messablaufs ist in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** in Anhang E zu finden.

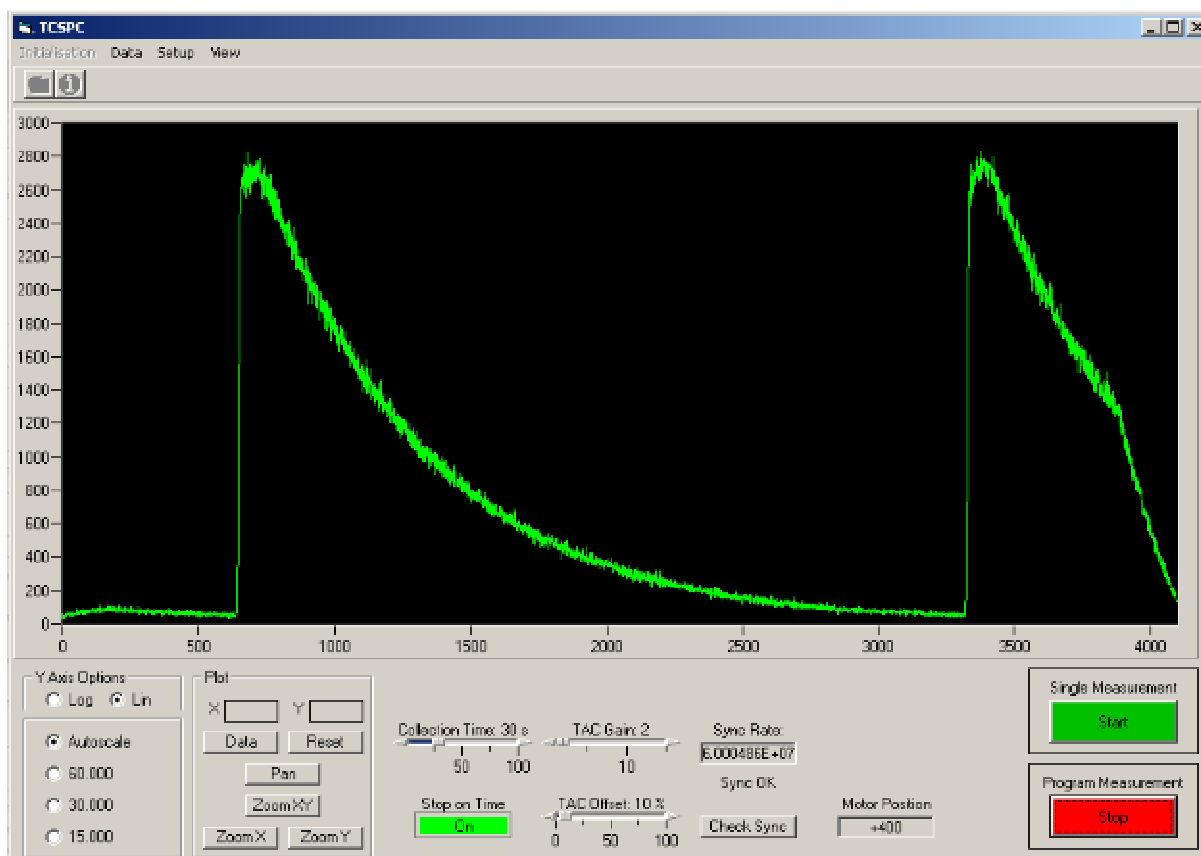


Abb. 21: Benutzeroberfläche des Programms zur Steuerung der DAFS Messungen.

Die Benutzeroberfläche der Steuersoftware ist in Abb. 21 dargestellt. Sie wurde so aufgebaut, dass nur die Funktionen und Einstellungen der Messkarte, die für eine DAFS-Messung notwendig sind, sich aus diesem Programm steuern lassen. Das sind die Einstellung der Messzeit pro Einzelmessung (Collection time), der Zeitbereich der Messung (TAC Gain), die variable Verschiebung des Signals (TAC Offset), die Skalierung des dargestellten Signals (Y Axis Options), die Überprüfung der Synchronisation (Check Sync) und der Start einer Einzelmessung (Single Measurement) oder einer kompletten DAFS-Messung (Program Measurement). Außerdem werden zur Kontrolle die aktuelle Motorposition (200 Schritte entsprechen 1 nm) in Schritten (Motor Position) und die Frequenz des Synchronisationsrate (Sync Rate) angezeigt. Über weitere Schaltleisten (nicht sichtbar) lassen sich die Anzahl der Messkanäle (max. 4096 Kanäle), die Wellenlängenschrittweite zwischen den einzelnen TSCPC-Messungen und die Gesamtanzahl der Messungen für eine DAFS-Messung einstellen.

2.4.3.2 Globale Datenanalyse

Bei einem System mit verschiedenen Molekülen existieren unterschiedliche angeregte Zustände. Um das System vollständig zu charakterisieren, müssen die Besetzungsdichten und

Lebensdauern aller Zustände nach Lichtanregung untersucht werden. Da jeder Zustand seine spezifischen Eigenschaften aufweist, müssen unterschiedliche Messungen mit differierenden Konditionen durchgeführt werden.

Die separate Analyse der Daten der einzelnen Messungen ist der einfachste Ansatz. Danach würden die aus den einzelnen Experimenten extrahierten Informationen untereinander verglichen werden. Anschließend muss überprüft werden, ob alle Messungen konsistente Ergebnisse liefern. Ein großer Nachteil dieser Methode ist die Tatsache, dass Zusammenhänge zwischen den Parametern leicht übersehen werden können und es schwierig ist zu entscheiden, ob die Resultate konsistent sind oder nicht.

Ein strengerer Ansatz ist die „Globale Datenanalyse“. Dieser Ansatz geht von einem Modell aus, mit dem das untersuchte System für alle verwendeten Methoden unter allen Umständen beschrieben werden kann. Bei der „Globalen Datenanalyse“ wird kein Parameter doppelt oder öfter bestimmt und muss nicht auf Konsistenz überprüft werden. Das Wissen über das System wird mit einem einzigen Ansatz getestet. Die Gültigkeit des Modells an sich muss überprüft werden, so dass es auf physikalisch sinnvollen Parametern basiert.

Die größte Einschränkung der „Globalen Datenanalyse“ ist die Notwendigkeit, die Theorie zu kennen mit der die untersuchten Prozesse in einer globalen Art und Weise beschrieben werden sollen. Andererseits ist die einfache Bestimmung von Werten mittels einer nicht-globalen Auswertung ohne stützende Theorie dahinter auch nutzlos.

In dieser Arbeit wurde der globale Ansatz der Datenanalyse für die Auswertung von DAFS-Messungen und zeitaufgelöste Anisotropie-Messungen verwendet. Im folgenden Abschnitt wird die Datenanalyse genauer erläutert.

Lebensdauerassoziierte Fluoreszenzspektren (DAFS)

Die Technik der globalen Datenanalyse wurde für die Auswertung der Messung von DAFS-Spektren verwendet. Aufgrund der Komplexität der untersuchten Proben ist der Ansatz der globalen Analyse sinnvoll und wichtig für die Auswertung dieser Datensätze.

Es werden verschiedene Spezies, deren Fluoreszenzspektren sich überlappen, separiert, indem man ihre unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern bei verschiedenen Wellenlängen misst. Im Fall von nicht interagierenden Spezies erwartet man eine Fluoreszenzlebensdauer τ_k der Spezies k , die unabhängig von der Detektionswellenlänge λ ist. Hingegen variiert die ge-

gemessene Amplitude $a_k(\lambda)$ für die jeweilige Spezies k mit der Detektionswellenlänge λ bei der man sie aufnimmt^r. Für ein Gemisch von K Spezies und einer Messung bei M verschiedenen Wellenlängen muss ein Modell mit K Lebensdauern $\tau_i (1 \leq i \leq K)$ und $M \times K$ Amplitudenkoeffizienten $a_M^\omega (1 \leq \omega \leq M)$ angenommen werden. Der gemessene Datensatz^s

$$D = \begin{pmatrix} I_0^0 & \dots & I_L^0 \\ & I_l^\omega & \\ I_0^M & & I_L^M \end{pmatrix} \quad I_l^\omega = I(t_l, \lambda_\omega) \quad (2.21)$$

besteht aus M Zeitspuren bei der jeweiligen Wellenlänge λ_ω . Eine Zeitspur beinhaltet L Zeitkanäle mit einer Breite von Δt und einer Startzeit τ_l .

Mit der Matrize der Spektren

$$S(\lambda) = \begin{pmatrix} a_1^1 & \dots & a_K^1 \\ \vdots & a_k^\omega & \vdots \\ a_1^M & \dots & a_K^M \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

die in jeder Spalte das Spektrum von Spezies k beinhaltet und der Matrize der Lebensdauern

$$\Pi(\tau_k, t) = \begin{pmatrix} \exp(-\frac{t}{\tau_1}) \otimes IRF(t - z) \\ \vdots \\ \exp(-\frac{t}{\tau_K}) \otimes IRF(t - z) \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

die in jeder Zeile einen monoexponentiellen Abfall gefaltet mit der IRF enthält, kann eine Modellmatrize \tilde{D} mit

$$\tilde{D} = S(\lambda) \cdot \Pi(\tau_k, t) \quad (2.24)$$

berechnet werden. Das Bewertungskriterium für die globale Datenanalyse ist dann gegeben durch

$$\chi_{global}^2 = \frac{1}{M} \sum_{\omega} \frac{1}{L - p} \|(D_\omega - \tilde{D}_\omega) \circ \bar{\sigma}_\omega\|^2 \quad (2.25)$$

^r unter Annahme einer konstanten Anregungsintensität

^s gemessen mit der TCSPC Technik

Dabei sind D_ω und \tilde{D}_ω die Zeilenvektoren der gemessenen Datenmatrize bzw. der Modellmatrize und \circ die elementweise Division. Der Vektor $\vec{\sigma}_\omega$ beinhaltet die Standardabweichung jedes gemessenen Punkts für die bei der Wellenlänge λ_ω gemessene Lebensdauer.

Die Daten wurden mit dem Programm vfit [157] ausgewertet. Das verwendete Programm nutzt dabei einen Algorithmus, der die linearen und nichtlinearen Anteile des globalen Fitproblems mit zwei verschiedenen Ansätzen auswertet. Diese Technik wird *Variablen Projektions Algorithmus* genannt [158,159]. Die Anpassung der nichtlinearen Parameter erfolgt dabei mit dem *Nelder-Mead Simplex-Algorithmus* [160] und die linearen Koeffizienten werden mithilfe einer QR-Zerlegung ermittelt [161]. Für die Berechnung des Fehlers der Lebensdauern wurde der *support plane approach* [150] verwendet. Die Modellfunktionen sind Summen aus bis zu vier Exponentialfunktionen gefaltet mit der Apparatefunktion des Systems und einem variablen Zeitversatz z (siehe Kapitel 2.4.2.2).

Korrekturkurve

Ein Vergleich der DAFS-Messungen mit den Messungen der stationären Fluoreszenz einer Probe ist notwendig, da eine Übereinstimmung zeigt, ob der globale Fit der Daten ein sinnvolles Ergebnis erzielt hat. Damit diese beiden Messungen verglichen werden können, muss die Emission eines Standards mit beiden Methoden gemessen werden. Dafür wurde das Emissionsspektrum einer Weißlicht-Diode zunächst als DAFS-Spektrum mit dem MCP-PMT und mit der CCD-Kamera im Messaufbau für stationäre Fluoreszenz aufgenommen. Aus den gemessenen Spektren wird eine Korrekturkurve bestimmt, die einen qualitativen und quantitativen Vergleich zwischen den Messungen der stationären Fluoreszenz und den DAFS-Messungen möglich macht.

Zeitabhängige Fluoreszenz-Anisotropie Messungen

Der zweite Fall, bei dem die globale Datenanalyse eingesetzt wurde, ist die Auswertung von Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz-Anisotropie.

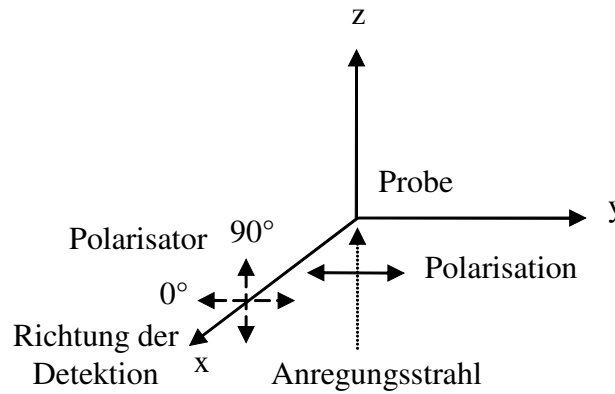


Abb. 22: Geometrie des Aufbaus zur Messung von zeitaufgelöster Fluoreszenz-Anisotropie.

Die Geometrie des Aufbaus zur Messung der zeitaufgelösten Fluoreszenz-Anisotropie im TCSPC-Messplatz ist in Abb. 22 dargestellt. Das Anregungslicht verläuft in Richtung der z-Achse mit einer Polarisation in Richtung der y-Achse durch die Probe. Die Detektion erfolgt in Richtung der x-Achse, wobei die Polarisationsrichtung des Fluoreszenzlichts ausgewählt werden kann. Bei 0° steht der Polarisator parallel zur Polarisation des Anregungslichts, bei 90° senkrecht dazu. Die zeitabhängige Fluoreszenz-Anisotropie $r(t)$ ist definiert als:

$$r(t) = \frac{I_{0^\circ}(t) - I_{90^\circ}(t)}{I_{0^\circ}(t) + 2I_{90^\circ}(t)} \quad (2.26)$$

Mithilfe von zeitaufgelösten Fluoreszenz-Anisotropie Messungen wird die zeitliche Veränderung der Anisotropie beobachtet, wodurch z.B. Information über die Beweglichkeit und die Mikroumgebung erhalten werden können. Die Fluoreszenzintensität $I_{0^\circ}(t)$ und $I_{90^\circ}(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit für einen sphärischen symmetrischen molekularen Rotor in einem isotropen Medium ergibt sich zu [150] :

$$I_{0^\circ,90^\circ}(t) = B_{0^\circ,90^\circ} \left[1 + C_{0^\circ,90^\circ} r_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Fl}}\right) \quad (2.27)$$

Dabei ist $C_{0^\circ} = 2$ und $C_{90^\circ} = -1$. τ_{Fl} ist die Fluoreszenzlebensdauer, τ_R die Rotationskorrelationszeit und $B_{0^\circ,90^\circ}$ die Amplitude bei einer Polarisation von 0° bzw. 90°. Die zeitabhängige Anisotropie $r(t)$ ergibt sich nach Gleichung (2.26)

$$r(t) = r_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \quad (2.28)$$

r_0 ist die Anfangsanisotropie des jeweiligen Systems. Für die zeitaufgelösten Fluoreszenz-Anisotropie Messungen wurde das Fluoreszenzlicht beim spektralen stationären Fluoreszenzmaximum der jeweiligen Substanz unter einem Polarisationswinkel von 0° , 90° und $54,7^\circ$ (magischer Winkel) relativ zur Polarisation des Anregungslichtes aufgenommen. Die Messung mit einem Polarisationswinkel von $54,7^\circ$ reduziert die Unsicherheit der zu bestimmten Parameter.

Für die Analyse der Daten wird der globale Ansatz verwendet. Es werden auch hier wie in Kapitel 2.4.2.2 beschrieben, die gesuchten Größen des Systems durch Minimierung der Abweichung zwischen einem Modell $Y(p, t_i)$ und Messdaten $d(t_i)$, an diskreten Punkten t_i aufgenommen, berechnet. Die Modellfunktionen $Y_{mag, 0^\circ, 90^\circ}(p, t)$ mit den Parametern p ($B_{mag, 0^\circ, 90^\circ}, z_{mag, 0^\circ, 90^\circ}, r_0, \tau_{Fl}, \tau_R$) werden für die drei Polarisationswinkel folgendermaßen aufgestellt:

$$\begin{aligned}
 Y_{mag}(p, t) &= \left(B_{mag} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Fl}}\right) \right) \otimes IRF(t - z_{mag}) \\
 Y_{0^\circ}(p, t) &= \left[B_{0^\circ} \left(1 + 2 r_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Fl}}\right) \right] \otimes IRF(t - z_{0^\circ}) \\
 Y_{90^\circ}(p, t) &= \left[B_{90^\circ} \left(1 - r_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Fl}}\right) \right] \otimes IRF(t - z_{90^\circ})
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

Die Parameter τ_{Fl}, τ_R und r_0 werden global über alle drei Funktionen und die Parameter $B_{mag, 0^\circ, 90^\circ}$ und $z_{mag, 0^\circ, 90^\circ}$ individuell für jede Funktion bestimmt. Die Bewertungskriterien zur Beurteilung der Abweichung zwischen dem Modell und den Messdaten der einzelnen Polarisationswinkel sind gegeben durch

$$\chi_{mag, 0^\circ, 90^\circ}^2 = \frac{1}{N} \sum \left(\frac{Y_{mag, 0^\circ, 90^\circ}(p, t_i) - d_{mag, 0^\circ, 90^\circ}(t_i)}{\sigma_{mag, 0^\circ, 90^\circ}(t_i)} \right)^2 \tag{2.30}$$

für N Messpunkte. $\sigma_{mag, 0^\circ, 90^\circ}(t_i)$ ist die Standardabweichung jedes gemessenen Punktes bei der Zeit t_i für die gemessenen Daten $d_{mag, 0^\circ, 90^\circ}(t_i)$. Das globale Bewertungskriterium (χ_{glob}^2 -Wert) setzt sich dann aus der Summe dieser drei χ^2 -Werte zusammen

$$\chi_{glob}^2 = \frac{1}{3}(\chi_{mag}^2 + \chi_{0^\circ}^2 + \chi_{90^\circ}^2). \quad (2.31)$$

Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm vfit [157]. Die Funktionsweise des Algorithmus ist analog zu der Beschreibung im Abschnitt *Lebensdauerassoziierte Fluoreszenzspektren (DAFS)*.

grating-Faktor

Der grating-Faktor (g-Faktor) ist eine Zahl, die die Abhängigkeit der Reflektivität eines Gitters z. B. in einem MC von der Polarisation des einfallenden Lichts bei einer Wellenlänge beschreibt. Bei zeitaufgelösten Fluoreszenz-Anisotropie-Messungen wird das Fluoreszenzlicht bei mindestens zwei verschiedenen Polarisationen gemessen, weshalb der g-Faktor berücksichtigt werden muss.

Wenn die Rotationszeit klein gegen die Fluoreszenzlebensdauer ist, kann das Problem auch geschickt umgangen werden. In diesem Fall ist es möglich die Messungen unter den Polarisationswinkeln bei einem Zeitpunkt, an dem die Fluoreszenz-Anisotropie auf 0 abgefallen ist, zu normieren. Die Auswertung erfolgt nach Gleichung (2.26).

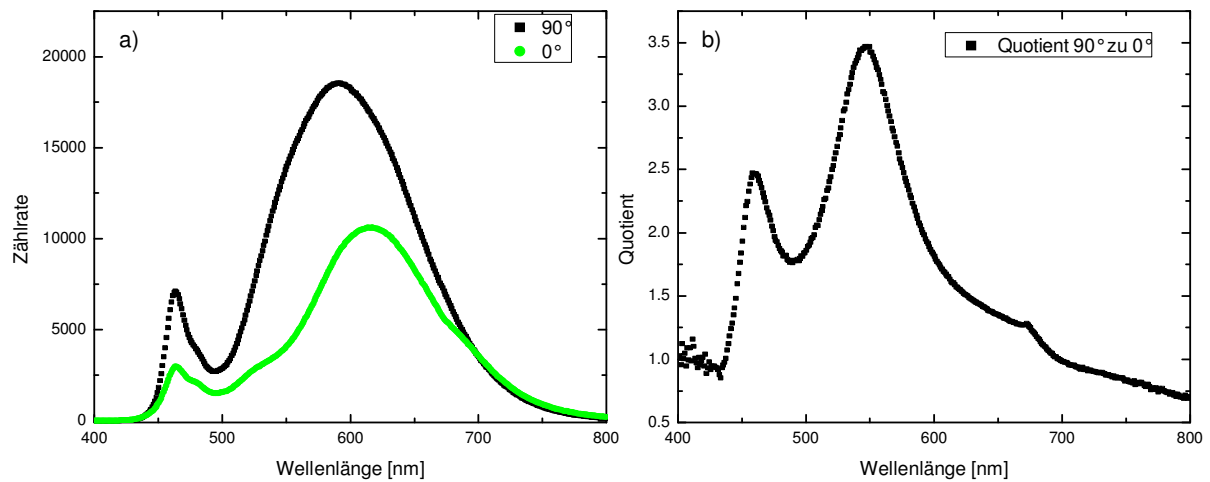


Abb. 23: a) Messungen der Zählrate bei der Polarisation 0° und 90° mit einer Weißlichtdiode. b) Berechnung des Quotienten aus beiden Messungen.

Bei großen Molekülen oder Molekülen in viskosen Umgebungen, wie es in der Biophysik oft vorkommt, ist die vorher die Rotationszeit nicht selten gleich oder sogar größer als die Fluoreszenzlebensdauer. In diesem Fall ist die Bestimmung des g-Faktors notwendig, um die Messungen entsprechend zu korrigieren. Zur Messung des g-Faktors wurde die Emission einer

Weißlicht-Diode und einer Diode mit infrarotem Spektrum bei 0° bzw. 90°^t über einen spektralen Bereich von 450 nm - 750 nm bzw. 750 nm - 900 nm in 1 nm-Schritten ausgemessen. Da das Diodenlicht nicht gepulst sondern stationär ist wird für diese Messung ein externer Frequenzgenerator benötigt, welcher der TCSPC-Karte eine Frequenz vorgibt. Die Diode muss mit einer Stromquelle von hoher Konstanz betrieben werden, damit ihre Intensität während des Messverlaufs unverändert bleibt. Um unter reproduzierbaren Messbedingungen zu arbeiten, ist die Diode in eine Küvette eingebaut worden. Die TCSPC-Messungen wurden mit nur 64 Kanälen durchgeführt, damit die Messzeit kurz gehalten wird. Bei der Auswertung der Daten wurde für jede Wellenlänge die Zählrate über die mittleren 40 Kanäle^u gemittelt. Exemplarisch sind diese Zählraten der Weißlichtdiode für eine Messung bei einer Polarisation von 0° und von 90° in Abb. 23a) dargestellt. Der Quotient beider Polarisationsrichtungen bei jeder Wellenlänge ergibt den g-Faktor des Gitters im MC (Abb. 23b). Die Berechnung der Fluoreszenz-Anisotropie $r(t)$ unter Berücksichtigung des g-Faktors wird folgendermaßen berechnet:

$$r(t) = \frac{I_V(t) - I_H(t) \cdot g}{I_V(t) + 2I_H(t) \cdot g} \quad (2.32)$$

2.4.4 Molekülmechanische Rechnungen

Es wurden im Rahmen der Arbeit molekülmechanische Rechnungen mit dem Programm Molecular Studio[®] 3.2 vorgenommen. Ziel war es, eine geometrische Optimierung der anellierten dinuklearen und trinuklearen Pc zu erhalten. Die Rechnungen wurden für eine Vakuumumgebung mit dem Modul Forcite und dem Modul DMOL³ durchgeführt. Ausgehend von der Strukturformel des jeweiligen Moleküls wurde zunächst das Modul Forcite verwendet, um die Struktur zu optimieren. Das Modul Forcite verwendet eine Approximation, die auf klassischen Kraftfeldern basiert. Diese Kraftfelder werden über die Parametrisierung von Daten aus dem Experiment und mittels quantenmechanischer Berechnungen entwickelt. In dieser Arbeit wurde das Kraftfeld „Universal“, welches in Verbindung mit der charge equilibration method [162] entwickelt wurde, verwendet. Das Kraftfeld *Universal* ist vollkommen diagonalisiert und harmonisch. Die Bindungsschwingungen werden über einen harmonischen Ausdruck, die Van-der-Waals-Wechselwirkung durch ein Lennard-Jones-Potential und die elektrostatische

^t parallel bzw. senkrecht zur Polarisation des Anregungslichts

^u am Rand jeder Messung treten messbedingte Artefakte auf

Wechselwirkung mithilfe von atomaren Monopolen und einem abgeschirmten (abstandsabhängigen) Coulomb-Potential beschrieben. Die optimierte Struktur, die man aus dem Modul Forcite erhält, wird mit dem Modul DMOL³ weiter optimiert. Das Modul DMOL³ ist ein Code, der auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basiert und Geometrie somit *ab initio* optimiert. Die Geometrieoptimierung von Molekülen wird über die Verwendung von delokalisierten internen Koordinaten durchgeführt [163]. Das beinhaltet die Möglichkeit kartesische Geometriegrenzen einzuführen, während man die Optimierung mit den internen Koordinaten durchführt.

3 Ergebnisse der Untersuchungen an oligonuklearen Phthalocyaninen

Im diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an mononuklearen, einfach kovalent verknüpften dimeren Pc, annellierten dinuklearen und trinuklearen Pc beschrieben. Die Pc-Makrozyklen der annellierten dinuklearen Pc teilen sich dabei einen Benzolring bzw. die trinuklearen zwei Benzolringe. In *Abschnitt 3.1* werden kurz die Synthesen der Moleküle erläutert. Die Ergebnisse der Untersuchungen der mononuklearen Pc im Vergleich zu TD-DFT-Rechnungen sind im *Abschnitt 3.2* dargelegt. Die Resultate der Untersuchungen der durch einfach kovalent verknüpften dimeren Pc werden im *Abschnitt 3.3* erläutert. Sowohl mononukleare als auch einfach kovalent verknüpfte dimere Pc dienen als Referenz zu den annellierten Pc. In *Abschnitt 3.4* sind die Untersuchungen der annellierten dinuklearen Pc im Vergleich zu TD-DFT-Rechnungen dargestellt. Die Ergebnisse der Messungen an annellierten trinuklearen Pc werden abschließend in *Abschnitt 3.5* dargelegt.

3.1 Synthesen

Die Synthese aller in dieser Arbeit untersuchten Pc wurde von Sergey Makarov aus der Gruppe von Olga Suvorova am Institut G. A. Razuvaev (Nizhniy Novgorod, Russland) unter der Leitung von Prof. Dr. Dieter Wöhrle (Universität Bremen) durchgeführt.

Die Synthese der mononuklearen Pc, der einfach kovalent verknüpften dimeren Pc und der annellierten dinuklearen bzw. trinuklearen Pc sind bereits publiziert [9,10]. Die für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wichtigsten Punkte des Herstellungsverfahrens werden hier kurz zusammengefasst. Die Strukturformeln der untersuchten Moleküle befinden sich in *Abschnitt 2.1*.

Die Bindung von sperrigen Substituenten an Pc ist eine verbreitete Methode um die Löslichkeit zu erhöhen und Aggregation dieser Moleküle zu verhindern. Ein weiterer Vorteil von großen Substituenten ist die bessere Trennbarkeit aller in einer Synthese entstandenen Pc mittels Chromatographie. Im Vergleich zu Pc, die aus monosubstituierten (z. B. *tert*-butyl- oder neopentoxy) [46] Phthalonitrilen hergestellt werden, existieren die Pc hergestellt aus 4,5- oder 3,6 disubstituierten Phthalonitrilen nur als ein einziges Isomer. Das erleichtert die chemische Separation und Charakterisierung. Im Unterschied zu alkoxy [47] und vielen anderen Arten von Substituenten [48], können Phenoxy-Gruppen, ausgehend von kommerziell erhältlichen

Verbindungen, in einem einfachen Einschnittverfahren an die Phthalonitrile gebundenen werden. Die 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppe (Abb. 6) wurde als Substituent für die in dieser Arbeit untersuchten Pc verwendet (Abb. 64 Anhang B). Im Allgemeinen werden annellierte dinukleare Pc durch eine statistische Cyclotetramerisierung von zwei Diiminoisindolin-Derivaten, die durch die Reaktion von 1,2,4,5-Tetracyanobenzol und einem alkoxy-substituierten Phthalonitril gewonnen werden, synthetisiert [80,81,89,93]. Die in dieser Arbeit untersuchten annellierten Pc wurden mit einer Methode für binukleare Porphyrazine, wie von Hoffmann *et al.* beschrieben, hergestellt [164]. Wie in Abb. 64 im Anhang B gezeigt, basiert die angewendete Methode auf einer statistischen Cyclotetramerisation des Bis-(diiminoisindolins) von Tetracyanobenzol und des substituierten Phthalonitrils in einem molaren Verhältnis von 1:7 mit Magnesiumbutoxid in kochendem n-Butanol. Versuche ein anderes molares Verhältnis der Edukte zu verwenden, waren erfolglos im Hinblick auf die Isolation der linearen und rechtwinkligen annellierten trinuklearen Pc (Abschnitt 3.5). Das resultierende Gemisch aus Magnesium-Pc wurde mit Trifluoressigsäure demetalliert. Die erhaltende Mixtur von metallfreien Pc wurde mithilfe der Chromatographie auf Silicagel getrennt. Besondere Schwierigkeit bereitet die Trennung der rechtwinkligen und linearen trinuklearen Pc. Erst sehr sorgfällige Gradienten-Elution in einer Silicagel-Säule mit einem Toluol/Hexan Gemisch und anschließender Säulenchromatographie aller gemischten Anteile erlaubte eine Trennung des rechtwinkligen vom linearen trimeren Pc. Die Zink(II)-Komplexe wurden durch eine übliche Metallierung mit Zinkacetat in Toluol/DMF hergestellt. Durch die sperrigen Substituenten sind alle Pc in diversen organischen Lösungsmitteln (Toluol, CHCl_3 , THF, aber keine Alkohole oder Hexan) gut löslich.

3.2 Mononukleare Phthalocyanine

In diesem Abschnitt werden die experimentell ermittelten elektronischen Eigenschaften vom mononuklearen metallfreien Pc (H_2Pc) und dessen Zink(II)-Komplex (ZnPc) im Vergleich zu TD-DFT-Rechnungen dargestellt. Diese Ergebnisse werden für die in den darauf folgenden Abschnitten untersuchten einfach kovalent verknüpften dimeren Pc, annellierten dinuklearen und trinuklearen Pc zum Vergleich herangezogen werden.

3.2.1 Grundzustandsabsorption

Generell werden die Grundzustandsabsorptionsspektren von Pc in verschiedene Regionen unterteilt: Die Q-Banden-Region, die energetisch niedriger als 600 nm liegt, die Soret- oder

B-Banden-Region, die im Bereich von 300 nm liegt und die N, L und C Regionen, die sich energetisch höher als 280 nm befinden [165]. Die Analysen der Absorptionsspektren in dieser Arbeit konzentrieren sich auf die Q- und B-Banden-Region.

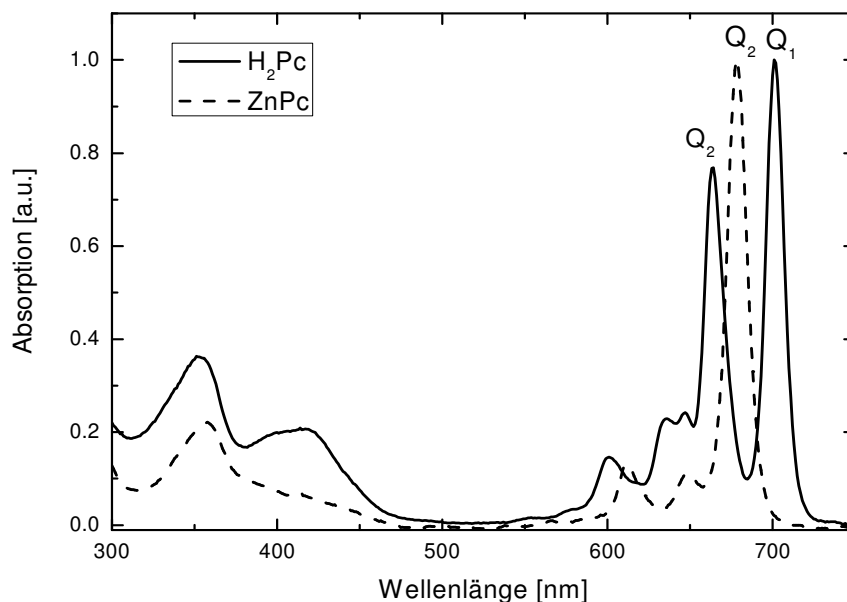


Abb. 24: Stationäres Absorptionsspektrum von H₂Pc (durchgezogen) und ZnPc (gestrichelt) in Toluol.

Die Spektren der Grundzustandsabsorption des H₂Pc und ZnPc sind in Abb. 24 dargestellt. Beide Moleküle zeigen die für Pc typischen Absorptionsspektren mit intensiven Q-Banden. Die Extinktionskoeffizienten betragen $1.38 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 701 \text{ nm}$) für H₂Pc und $3.14 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für ZnPc ($\lambda = 678 \text{ nm}$) gelöst in Toluol. H₂Pc hat, durch die beiden an die Stickstoffatome im Zentrum gebundenen Wasserstoffatome, eine geringere Symmetrie (D_{2h}) als das ZnPc (D_{4h}) (Abschnitt 2.1.2) [1]. Das führt zum Verlust der Entartung des e_g^* LUMO, welches sich im Auftreten von zwei nicht entarteten HOMO-LUMO Übergängen im Absorptionsspektrum des H₂Pc zeigt (Q₁ und Q₂). Die Q₁-Bande ist bathochrom und die Q₂-Bande hypsochrom im Vergleich zur Q-Bande des ZnPc verschoben. Der Abstand vom Q₁-Band und Q₂-Band beträgt 800 cm^{-1} . Durch diese Aufspaltung ist die maximale Extinktion der Q-Banden reduziert.

In Kooperation mit Inés Corral und Leticia Gonz  les von der Arbeitsgruppe Manz an der Freien Universität Berlin wurden zeitabhängige TD-DFT durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Berechnungen mit dem Becke-Perdew-Funktional (B-P86) [166,167] die besten überein-

stimmungen mit den experimentellen Ergebnissen ergab. Diese sind zusammen mit den Messungen in Abb. 25 dargestellt.

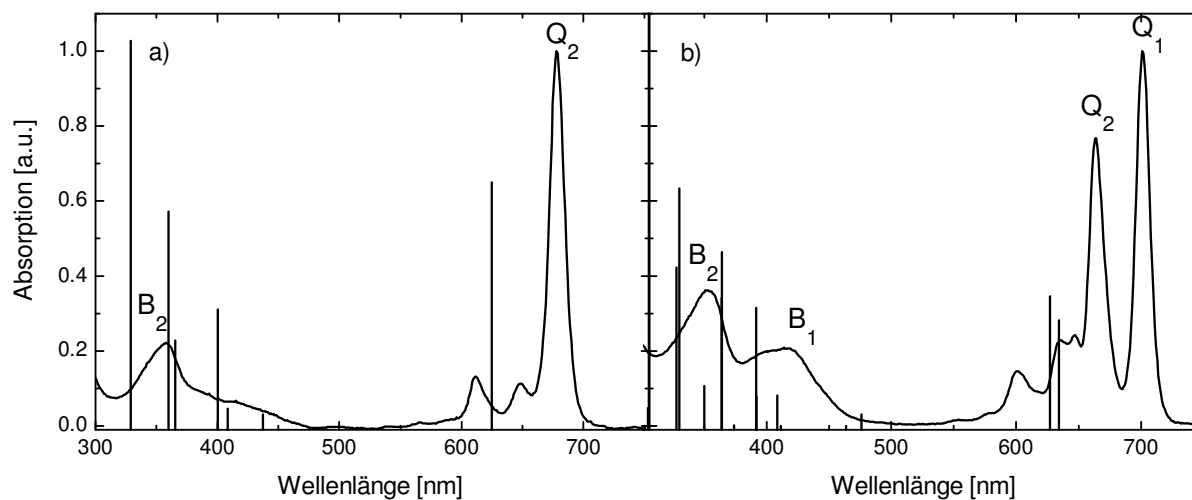


Abb. 25: Gemessene stationäre Absorptionsspektren (Linie) im Vergleich zu B-P86 Rechnungen (senkrechte Striche) von a) ZnPc und b) H₂Pc.

Für einen genaueren Vergleich sind die stärksten berechneten Übergänge zusammen mit den Maxima der gemessenen Absorptionsbanden für beide Moleküle in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Experimentelle und berechnete Maxima der Absorptionsbanden von H₂Pc und ZnPc in Toluol. Theoretische Oszillatorstärken in Klammern. Der Fehler der experimentell bestimmten Werte ist ± 0.5 nm.

Molekül		Q ₁ (nm)	Q ₂ (nm)	Q ₃ (nm)	Q ₄ (nm)	Q ₅ (nm)	B ₁ (nm)	B ₂ (nm)
H ₂ Pc	Exp.	701.0	664.0	647.0	636.0	601.0	418.0	353.0
	Theorie	634(0.28)	627(0.35)	-	-	-	392(0.31), 364(0.34), 364(0.46), 350(0.11)	330(0.63), 328(0.42)
ZnPc	Exp.	-	678.0	648.0	612.0	-	357.0	-
	Theorie	-	625(0.65)				400(0.31), 365(0.23), 360(0.57)	329(1.03)

Die im Experiment gemessenen Q_3 , Q_4 und Q_5 Banden werden nicht durch die theoretischen Rechnungen vorausgesagt. Sie werden den Schwingungsübergängen des S_1 -Zustandes zugeordnet [14]. Zusätzlich wurden die Übergänge, Hauptkonfigurationen und Molekülorbitale (Abb. 65 in Anhang C) für die einzelnen berechneten Banden bestimmt. Sie sind vergleichend in Tab. 2 für H_2Pc bzw. Tab. 3 für $ZnPc$ dargestellt.

Die Zuordnung der einzelnen Banden zu den Zuständen und Hauptkonfigurationen sind für H_2Pc in Tab. 2 und für $ZnPc$ in Tab. 3 zusammengestellt. Für die Q_1 - und Q_2 -Bande des H_2Pc wird eine Position von 634 bzw. 627 nm berechnet (Tab. 1, Tab. 2). Diese Zustände werden folgendermaßen zugeordnet: Q_1 -Bande entspricht dem $4a_u \rightarrow 6b_{3g}$ (HOMO \rightarrow LUMO+1) Übergang und Q_2 dem $4a_u \rightarrow 6b_{1g}$ (HOMO \rightarrow LUMO) Übergang. Diese Zuordnung ist konsistent mit früheren Studien, die auf dem Gouterman Modell [96] und auf CASPT2(4,4)-Berechnungen [103] basieren. Die nächsten drei intensiven Banden liegen bei 392 nm und zweimal bei 364 nm (B_1 -Bande). Außerdem befinden sich noch zwei intensive Übergänge bei 330 nm und 328 nm, die der B_2 Bande zugeordnet werden.

Tab. 2: Mit dem Funktional B-P86 berechneten Zustände, Absorptionswellenlängen (in nm) und zugeordnete Hauptkonfigurationen für die stärksten Übergänge des H_2Pc .

Zustand	Band	Absorptionswellenlänge (nm)	Hauptkonfiguration
$1B_{3u}$	Q_1	634	$4a_u \rightarrow 6b_{3g}$
$1B_{1u}$	Q_2	627	$4a_u \rightarrow 6b_{1g}$
$4B_{3u}$	B_1	392	$5b_{2u} \rightarrow 6b_{1g}$
$5B_{3u}$	B_1	364	$6b_{2u} \rightarrow 6b_{1g}$ $/2a_u \rightarrow 6b_{3g}$
$6B_{1u}$	B_1	364	$2a_u \rightarrow 6b_{1g}$
$7B_{1u}$	B_2	330	$2a_u \rightarrow 6b_{1g}$
$7B_{3u}$	B_2	328	$2a_u \rightarrow 6b_{3g}$

Im Fall des $ZnPc$ werden die vier intensivsten Banden zwischen 250 nm und 700 nm im theoretischen Absorptionsspektrum vorausgesagt (Abb. 25a). Die Bande bei 625 nm mit einer großen Oszillatorstärke wird der Q_1 -Bande zugeordnet. Die berechnete Energie stimmt gut

mit anderen mittels TD-DFT berechneten Anregungsenergien überein (LDA [115] und B3-LYP [116]) und unterscheidet sich um 0.1 eV von semiempirischen AM1 Berechnungen [45,105] . Diese Bande, welche in Porphyrinen durch die Entartung des HOMO-Levels verboten ist, resultiert aus einem elektronischen Übergang von einem $2a_{1u}$ (HOMO) Orbital zu einem $7e_g$ (LUMO) Orbital (Tab. 3). Die breite strukturlose Soret-Bande setzt sich aus vier intensiven Banden bei 400 nm, 365 nm, 360 nm und 329 nm zusammen, die hauptsächlich aus $2b_{1u} \rightarrow 7e_g$, $2a_{1u} \rightarrow 8e_g$ und $1a_{1u} \rightarrow 7e_g$ Übergängen resultieren. Die ersten drei Banden mit dem Maximum bei 400 nm, 365 nm und 360 nm werden der B_1 -Bande und die Bande mit Maximum bei 329 nm der B_2 -Bande, in Übereinstimmung mit früheren LDA Ergebnissen, zugeordnet [115] . Diese Zuordnung für die B_2 -Bande weicht jedoch von der von Nguyen (B3-LYP/6-31G*) ab [116] . Die Bande bei 437 nm hat eine geringe Oszillatorstärke (0.03) und ist der zweite E_u Übergang auf der bathochromen Seite der B_1 -Bande. Aus diesem Grund wird diese Bande dem zweiten $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang zugeordnet [37,168] .

Tab. 3: Mit dem Funktional B-P86 berechnete Absorptionswellenlänge (in nm), Zustände und zugeordnete Hauptkonfigurationen und für die intensivsten Übergänge des ZnPc.

Zustand	Band	Absorptionswellenlänge (nm)	Hauptkonfiguration
$1E_u$	Q_2	625	$2a_{1u} \rightarrow 7e_g$
$2E_u$	zweite $\pi \rightarrow \pi^*$	437	$3b_{2u} \rightarrow 7e_g$
$4 E_u$	B_1	400	$2b_{1u} \rightarrow 7e_g$
$5 E_u$	B_1	365	$2a_{1u} \rightarrow 8e_g$
$6 E_u$	B_1	360	$2a_{1u} \rightarrow 8e_g$
$7 E_u$	B_2	329	$1a_{1u} \rightarrow 7e_g$

Die beiden theoretischen Absorptionsspektren sind im Vergleich zu den gemessenen Spektren hypsochrom verschoben. Die relativen energetischen Positionen der Banden stimmen jedoch sowohl im B- als auch im Q-Banden-Bereich gut überein. Die Oszillatorstärken werden im Bereich der B-Bande höher berechnet als in der Q-Bande, was im Experiment umgekehrt beobachtet wird. Die Gründe dafür werden in *Abschnitt 3.4* zusammen mit den Berechnungen für die annellierte dinukleare Pc genauer erläutert.

3.2.2 Fluoreszenz

Die stationären Fluoreszenzspektren von H₂Pc und ZnPc, gelöst in Toluol sind in Abb. 26 dargestellt und die ermittelten elektronischen Parameter sind in Tab. 4 zusammengefasst. Die gemessenen stationären Fluoreszenzspektren sind unabhängig von der Anregungswellenlänge. Die Maxima der Fluoreszenzbanden liegen bei 683 nm für das metallierte bzw. bei 706 nm für das metallfreie Pc. In beiden Fällen wird das Maximum von zwei Schwingungsbanden begleitet. Der Stokes-Shift zwischen der energetisch niedrigsten Absorptionsbande und der S_{1,0} → S_{0,0} Fluoreszenzbande beträgt für beide Pc 100 cm⁻¹. Das ist ein üblicher Wert für diese starren Moleküle [169] .

Tab. 4: Elektronische Parameter (Fluoreszenzmaximum λ_{fl}^{max} , Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} , Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , Rotationskorrelationszeit τ_R , Anfangsanisotropie r_0) von H₂Pc und ZnPc in Toluol.

Molekül	λ_{fl}^{max} (nm) (±1)	Φ_{fl} (±0.02)	τ_{fl} (ns) (±0.02)	τ_R (ns) (±0.1)	r_0 (±0.05)
H ₂ Pc	706	0.66	5.60	0.4	-0.12 (660 nm)
ZnPc	683	0.30	3.30	0.3	0.11 (647 nm)

Die Fluoreszenzlebensdauer für das H₂Pc beträgt $\tau_{fl} = 5.60$ ns bei einer Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{fl} = 0.66$, wohingegen das ZnPc eine Lebensdauer von $\tau_{fl} = 3.30$ ns mit einer Ausbeute von $\Phi_{fl} = 0.30$ hat. Diese Unterschiede erklären sich durch den Schweratomeffekt [170] . Die Besetzung des ersten Triplett-Zustands durch Interkombination (ISC) ist spinverboten. Das Einbringen des Zinkatom mit großer Kernladungszahl^v in das Pc führt zu einer stärkeren Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zum metallfreien Pc. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit eines Überganges von einem Singulett- in einen Triplett-Zustand. Die Fluoreszenzquantenausbeute des ZnPc ist im Gegenzug kleiner als beim H₂Pc.

^v im Vergleich zum H-Atom

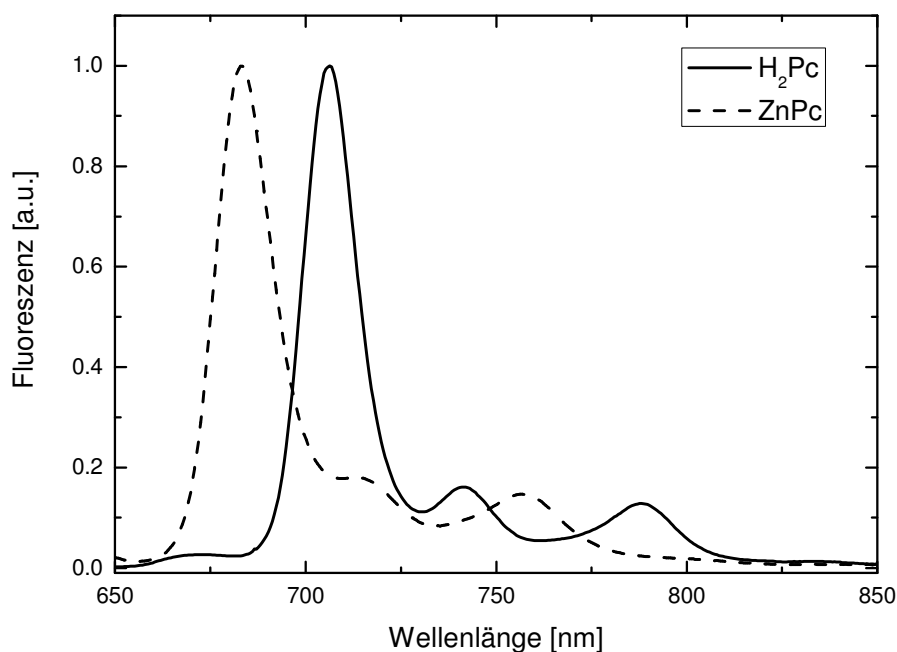


Abb. 26: Stationäre Fluoreszenzspektren von H₂Pc (durchgezogen) und ZnPc (gestrichelt) in Toluol.

Die Anfangsanisotropie von H₂Pc bei 660 nm angeregt hat einen Wert von -0.12. Die gemessene Rotationskorrelationszeit beträgt 0.38 ns (Tab. 4). ZnPc bei 647 nm angeregt zeigt eine ähnliche Rotationskorrelationszeit von 0.32 ns und eine Anfangsanisotropie von 0.11. Die vergleichbare Rotationskorrelationszeit beider Moleküle erklärt sich durch die ähnliche Molekülgröße. Bei der Anfangsanisotropie zeigt sich deutlich die unterschiedliche Symmetriegruppe der beiden Moleküle. Eine Anfangsanisotropie von 0.1, wie beim ZnPc, ist typisch für eine D_{4h}-Symmetrie.

3.2.3 Transiente Absorption

Die ISC-Quantenausbeute wurde mittels der transienten Absorptionsspektroskopie in Pikosekundenbereich (ps-TAS) bestimmt. Mithilfe der Fluoreszenzquantenausbeute, -lebensdauer und der ISC-Quantenausbeute der Moleküle lassen sich die einzelnen Übergangsraten der im Molekül ablaufenden Prozesse bestimmen. Diese Raten sind samt der ISC-Quantenausbeute in Tab. 5 zusammengefasst.

Tab. 5: ISC-Quantenausbeute(Φ_{ISC}) und natürliche Fluoreszenzrate (k_{nfl}), ISC-Rate (k_{ISC}), und IC-Rate (k_{IC}) von H_2Pc und ZnPc in Toluol.

Molekül	Φ_{ISC} (%) (± 3)	k_{nfl} (10^8s^{-1})	k_{ISC} (10^8s^{-1})	k_{IC} (10^8s^{-1})
H_2Pc	20	1.20 (± 0.07)	0.36 (± 0.05)	0.25 (± 0.05)
ZnPc	56	0.90 (± 0.09)	1.70 (± 0.09)	0.30 (± 0.06)

Der dominierende Deaktivierungsprozess im H_2Pc ist die Fluoreszenz, hingegen im ZnPc ist es die Interkombination.

3.3 Einfach kovalent verknüpfte dimere Phthalocyanine

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den einfach kovalent verknüpften dimeren Pc dargestellt (Zink(II)-Komplex: DZn; metallfrei: DH₂). Die Messungen sind in zwei organischen Lösungsmitteln von unterschiedlicher Polarität (Toluol und MTHF) durchgeführt worden.

MTHF wurde wegen seiner hervorragenden Eigenschaften der Glasbildung bei tiefen Temperaturen gewählt. Lösungsmittel, die gute Glasbildner sind, haben eine homogene und nicht streuende Struktur im gefrorenen Zustand, so dass spektroskopische Untersuchungen gewährleistet sind. Das DH₂ wurde in einem dünnen Film^w immobilisiert und mit Ergebnissen der Messungen in Lösung bei hohen Konzentrationen verglichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen dienen als Vergleich zu den annellierten Systemen.

3.3.1 Zn(II)-Komplex der einfach kovalent verknüpften dimeren Phthalocyanine

3.3.1.1 Stationäre Absorption

Die Spektren der Grundzustandsabsorption des DZn sind im Vergleich zum jeweiligen ZnPc in Toluol und MTHF in Abb. 27 dargestellt.

Tab. 6: Maxima der Absorptionsbanden und Extinktionskoeffizient der jeweils energieärmsten Bande und DZn in Toluol und MTHF.

Lösungsmittel	Molekül	Q ₁ (nm) (±0.5)	Q ₂ (nm) (±0.5)	Q ₃ (nm) (±0.5)	Q ₄ (nm) (±0.5)	Q ₅ (nm) (±0.5)	B ₁ (nm) (±0.5)	ε (λ) (10 ⁵ M ⁻¹ cm ⁻¹) (±0.05)
Toluol	ZnPc	-	678	648	612	-	357	3.14 (678 nm)
	DZn	-	684	651	614	-	368	5.03 (684 nm)
MTHF	ZnPc	-	674	645	611	-	345	3.38 (674 nm)
	DZn	-	679	650	609	-	356	5.15 (679 nm)

^w Polymethylmethacrylat (PMMA)

Die Maxima der Absorptionsbanden und die Extinktionskoeffizienten von ZnPc und DZn in beiden Lösungsmitteln sind in Tab. 6 zusammengefasst. Es ist eine leichte Asymmetrie und Verbreiterung, sowie eine bathochrome Verschiebung der Maxima der Q₂-Bande von 110 cm⁻¹ in Toluol und 130 cm⁻¹ MTHF zu beobachten. Allgemein ist ein Strukturverlust in den Dimerspektren gegenüber den Monomerspektren zu verzeichnen.

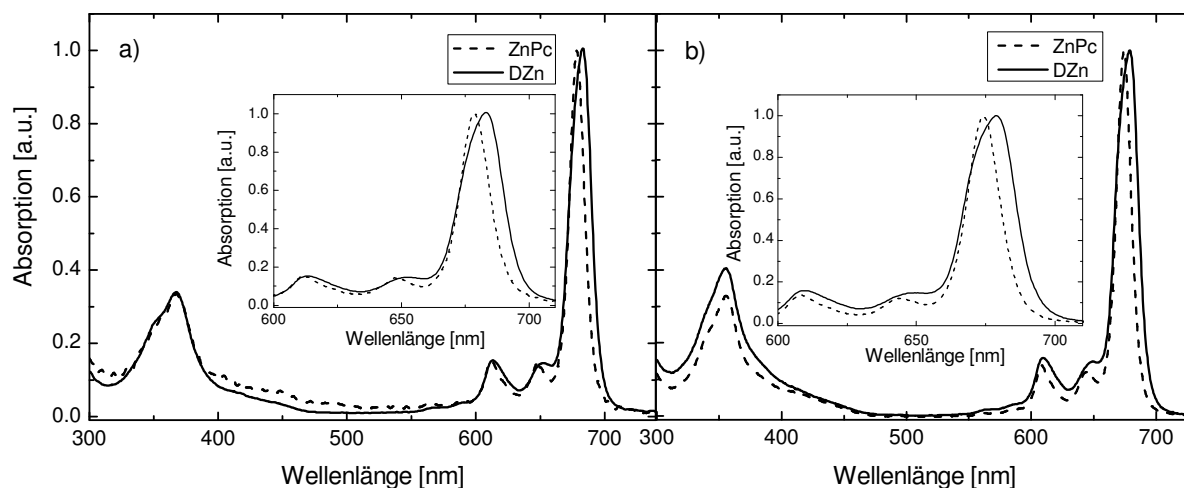


Abb. 27: Stationäre Absorptionsspektren von ZnPc (gestrichelt) und DZn (durchgezogen) in a) Toluol und in b) MTHF. Das jeweilige Inset zeigt die Q-Banden vergrößert.

Dieser Effekt ist in MTHF deutlicher als in Toluol zu erkennen, wobei die Soret-Banden in beiden Lösungsmitteln spektral unverändert bleiben. Die Extinktionskoeffizienten ϵ des DZn sind in beiden Lösungsmitteln im Vergleich zum ZnPc ungefähr doppelt so groß.

3.3.1.2 Fluoreszenz und transiente Absorption

Die Maxima der Fluoreszenzbanden liegen bei 688 nm für DZn in Toluol bzw. 685 nm in MTHF (Abb. 28). In beiden Fällen wird das Hauptmaximum analog zum Monomer von zwei Schwingungsbanden begleitet. Dabei ist das Maximum des Fluoreszenzspektrums von DZn im Vergleich zu dem von ZnPc in beiden Lösungsmitteln nur leicht verbreitert und bei Toluol um 110 cm⁻¹ und bei MTHF um 130 cm⁻¹ bathochrom verschoben.

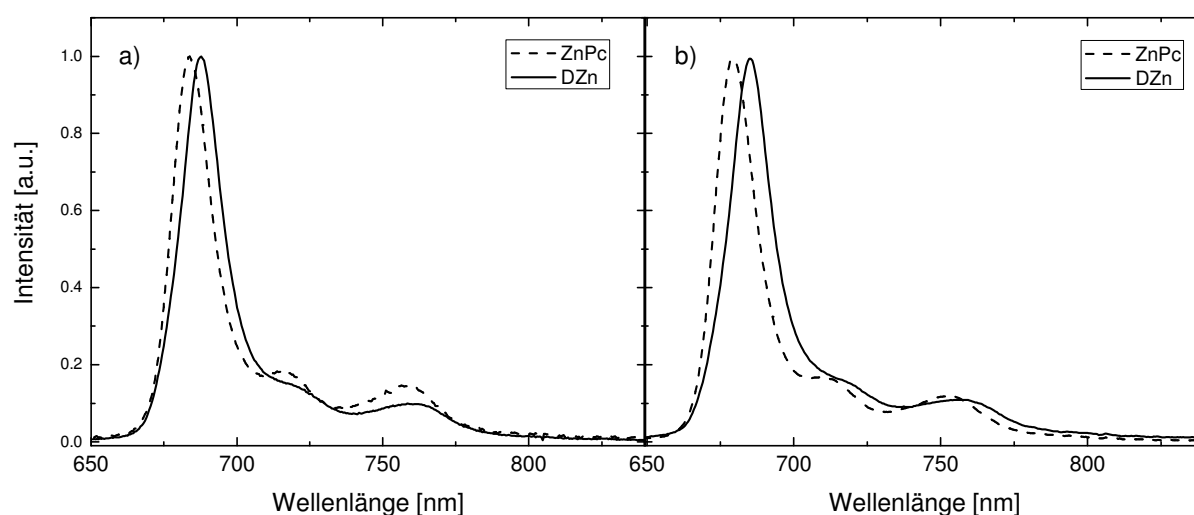


Abb. 28: Stationäre Fluoreszenzspektren von ZnPc (getrichelt) und DZn (durchgezogen) in a) Toluol und in b) MTHF.

Die Fluoreszenzlebensdauern und -quantenausbeuten in beiden Lösungsmitteln sind Tab. 7 zu entnehmen. Die Messungen der Fluoreszenzlebensdauer bei Raumtemperatur lieferte in beiden Lösungsmitteln eine um ca. 0.30 ns kürzere Fluoreszenzlebensdauer des DZn gegenüber dem analogen Monomer. Die Fluoreszenzquantenausbeuten stimmen im Rahmen des Fehlers in beiden Lösungsmitteln für das Monomer und das einfach kovalent verknüpfte dimere Pc überein.

Tab. 7: Elektronische Parameter (Fluoreszenzmaximum λ_{fl}^{max} , Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} , Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl}) von ZnPc und DZn in Toluol und MTHF.

Lösungsmittel	Molekül	λ_{fl}^{max} (nm) (± 1)	Φ_{fl} (± 0.02)	τ_{fl} (ns) (± 0.02)
Toluol	ZnPc	683	0.30	3.30
	DZn	688	0.29	2.93
MTHF	ZnPc	679	0.31	3.35
	DZn	685	0.34	3.05

Die DAFS-Messungen bei Raumtemperatur konnten gut mit einem monoexponentiellen Fit angepasst werden. Die Amplitude des DAFS-Spektrums bei jeder Wellenlänge wurde mit den

gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten und mit der Korrekturkurve^x multipliziert, um einen Vergleich zu den stationären Fluoreszenzspektren zu ermöglichen.

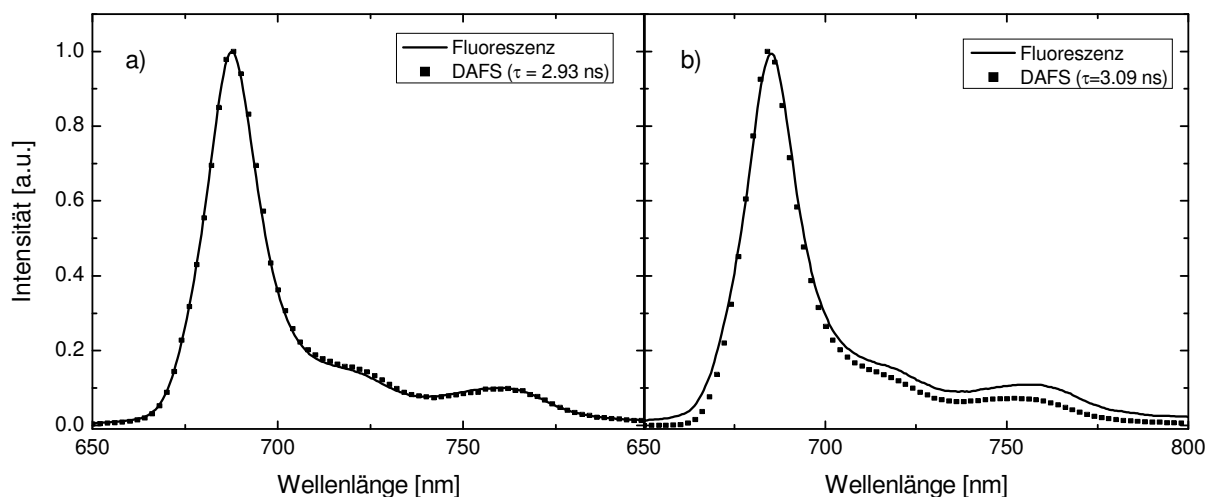


Abb. 29: Korrigiertes DAFS-Spektrum (■) im Vergleich zum Fluoreszenzspektrum von DZn in a) Toluol und in b) MTHF.

Diese korrigierten DAFS-Spektren sind im Vergleich zu den Fluoreszenzspektren des DZn in beiden Lösungsmitteln in Abb. 29 dargestellt. Die gute Übereinstimmung beider Spektren zeigt die Unabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern von der Detektionswellenlänge und ist damit der Nachweis für die Existenz nur eines emittierenden Zustands.

Tab. 8: ISC-Quantenausbeute(Φ_{ISC}) und natürliche Fluoreszenzrate (k_{nfl}), ISC-Rate (k_{ISC}), und IC-Rate (k_{IC}) für ZnPc und DZn in Toluol und MTHF.

Lösungsmittel	Molekül	Φ_{ISC} (± 0.03)	$k_{\text{nfl}} (10^8 \text{ s}^{-1})$	$k_{\text{ISC}} (10^8 \text{ s}^{-1})$	$k_{\text{IC}} (10^8 \text{ s}^{-1})$
Toluol	ZnPc	0.56	0.90 (± 0.09)	1.70 (± 0.09)	0.30 (± 0.06)
	DZn	0.54	1.26 (± 0.09)	1.57 (± 0.08)	0.58 (± 0.09)
MTHF	ZnPc	0.47	0.93 (± 0.08)	1.40 (± 0.09)	0.66 (± 0.08)
	DZn	0.46	1.11 (± 0.09)	1.51 (± 0.09)	0.66 (± 0.08)

^x Korrektur siehe Abschnitt 2.4.3

3.3.1.3 Temperaturabhängige Messungen

Die temperaturabhängigen spektroskopischen Messungen wurden in MTHF durchgeführt. Die stationäre Absorption und Fluoreszenz von DZn in MTHF bei drei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 30 gezeigt.

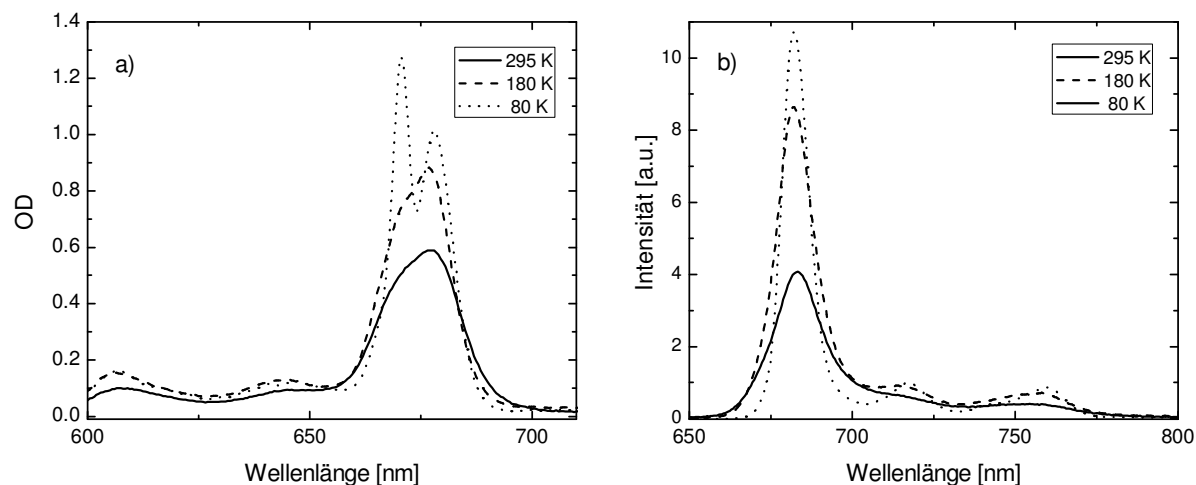


Abb. 30: Stationäre a) Absorptions- und b) Fluoreszenzspektren von DZn bei drei verschiedenen Temperaturen in MTHF.

Schon bei Raumtemperatur wurde eine Asymmetrie und Verbreiterung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren in beiden Lösungsmitteln beobachtet. Mit abnehmender Temperatur zeigt sich im Absorptionsspektrum (Abb. 30 a) eine deutliche Ausprägung zweier Banden mit einer spektralen Lage bei 671 nm und 678 nm bei 80 K (150 cm^{-1} Aufspaltung). Es zeigt sich keine temperaturabhängige Verschiebung des Gleichgewichts zwischen diesen Banden. Dies wurde durch Fits mit Lorentz-Profilen überprüft. Die energieärmste Absorptionsbande von ZnPc liegt bei 674 nm und damit zwischen diesen beiden Banden des DZn bei 80 K. Die dazugehörige stationäre Fluoreszenz weist eine Bande mit einem Maximum bei 680 nm und zwei nachfolgenden Schwingungsbanden auf. Diese stärkste Fluoreszenzbande und die Nebenbanden werden mit sinkender Temperatur intensiver und schmaler, es taucht jedoch keine weitere Fluoreszenzbande auf.

3.3.1.4 Diskussion

Es wurde keine wesentliche bathochrome Verschiebung der Q-Banden des DZn im Vergleich zum ZnPc im Absorptionsspektrum beobachtet. Damit kann eine Ausdehnung des π -Elektronensystems über beide Pc-Makrozyklen ausgeschlossen werden (vergl. Abschnitt 3.4 und 3.5). Die beobachteten Bandenaufspaltungen bei DZn im Vergleich zum ZnPc lassen

zwei mögliche Erklärungen zu. Erstens besteht die Möglichkeit einer exzitonischen Aufspaltung durch Wechselwirkung der beiden Pc im DZn (vergl. *Abschnitt 2.3.2*). Zweitens können diese Messergebnisse auf einen Symmetrieverlust des Moleküls hinweisen.

Bei Raumtemperatur wird eine Verbreiterung und Verschiebung des Maximums der energieärmsten Q-Bande des DZn gegenüber ZnPc beobachtet. Mit abnehmender Temperatur treten aus dieser verbreiterten Absorptionsbande zwei Banden hervor, die bei 80 K deutlich erkennbar sind. Die stationäre Fluoreszenz ist ebenfalls bathochrom gegenüber der Fluoreszenzbande des Monomers verschoben. Mit abnehmender Temperatur wird diese jedoch ausschließlich schmaler. Die Aufspaltung der Absorptionsbande wäre durch eine Exzitonenechselwirkung erklärbar, jedoch sollte sich zusätzlich eine zweite Fluoreszenzbande bathochrom verschoben zur ersten Bande ausbilden. Da dies nicht der Fall ist kann mit großer Wahrscheinlichkeit eine exzitonische Wechselwirkung als Ursache der spektralen Beobachtungen ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen am kovalent gebundenen DZn lassen eher den Schluss zu, dass sich die einzelnen ZnPc im DZn wie unsymmetrisch substituierte Pc verhalten. Wie in *Abschnitt 2.1.2* beschrieben, kann ein Symmetrieverlust bei unsymmetrisch substituierten Porphyrinen oder Pc auftreten. Wie verschiedene Publikationen zeigen [55,77,146,147,171], weisen viele unsymmetrisch substituierte Metall-Pc einen Q-Bandensplit, wie hier beobachtet, auf, da mit der Substitution ein Symmetrieverlust einhergeht. Die D_{4h} -Symmetrie des Metall-Pc im kovalent verknüpften dimeren Pc wird verringert, die Entartung der beiden LUMO-Niveaus e_g^* aufgehoben. Mit abnehmender Temperatur zeigt sich dieser Absorptionsbandensplit des DZn deutlicher, da die Banden aufgrund der geringeren Besetzung der Schwingungsniveaus schmaler werden. Im Resultat besteht nur noch eine D_{2h} -Symmetrie wie bei einem metallfreien Pc. Vergleichbare Ergebnisse wurden bei einem mit zwei Ethynyl-Gruppen substituiertes Zink-Pc in $CHCl_3$ gemessen. Es ergab sich eine Q-Bandenaufspaltung von $\approx 500\text{ cm}^{-1}$ [77]. Theoretische Rechnungen haben bestätigt, dass in dem Fall des mit zwei Ethynyl-Gruppen substituierten Zink-Pc diese Aufspaltung durch einen Symmetrieverlust erklärt werden kann [147].

3.3.2 Metallfreie einfach kovalent verknüpfte dimere Phthalocyanine

3.3.2.1 Stationäre Absorption

Die Spektren der Grundzustandsabsorption DH_2 werden im Vergleich zum jeweiligen Monomer in Toluol und MTHF in Abb. 31 gezeigt. In den beiden stärksten Q-Banden (Q_1 und Q_2) ist eine leichte Asymmetrie und Verbreiterung sowie eine bathochrome Verschiebung des Maximums von 40 cm^{-1} in Toluol zu beobachten. In MTHF ist dieser Effekt wesentlich stärker ausgeprägt. Hier erscheint eine starke Schulter $\approx 700\text{ cm}^{-1}$ bathochrom zur letzten Q-Bande (Q_1) verschoben. Das Maximum der Q_1 -Bande ist um 60 cm^{-1} , das der Q_2 -Bande um 90 cm^{-1} bathochrom verschoben (Tab. 9). Die Soret-Banden sind bei einem Vergleich von H_2Pc und DH_2 in Toluol weitestgehend unverändert. In MTHF ist der Unterschied deutlicher ausgeprägt. Allgemein wird ein Strukturverlust in den Spektren des DH_2 im Vergleich zu den Spektren des H_2Pc beobachtet, wobei die Unterschiede in MTHF viel deutlicher ausgeprägt sind als in Toluol. Die Extinktionskoeffizienten ϵ sind in beiden Lösungsmitteln für das Dimer ungefähr doppelt so groß wie für das Monomer.

Tab. 9: Maxima der Absorptionsbanden und Extinktionskoeffizient der jeweils energieärmsten Bande von DH_2 in Toluol und MTHF.

Lösungsmittel	Molekül	Q_1 (nm) (± 0.5)	Q_2 (nm) (± 0.5)	Q_3 (nm) (± 0.5)	Q_4 (nm) (± 0.5)	Q_5 (nm) (± 0.5)	B_2 (nm) (± 0.5)	ϵ (λ) ($10^5\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (± 0.05)
Toluol	H_2Pc	701.0	664.0	647.0	636.0	601.0	353.0	1.38 (701 nm)
	DH_2	703.0	666.0	649.0	640.0	603.0	355.0	2.76 (703 nm)
MTHF	H_2Pc	700.0	662.0	645.0	635.0	600.0	349.0	1.42 (700 nm)
	DH_2	703.0	666.0	649.0	640.0	604.0	349.0	3.35 (703 nm)

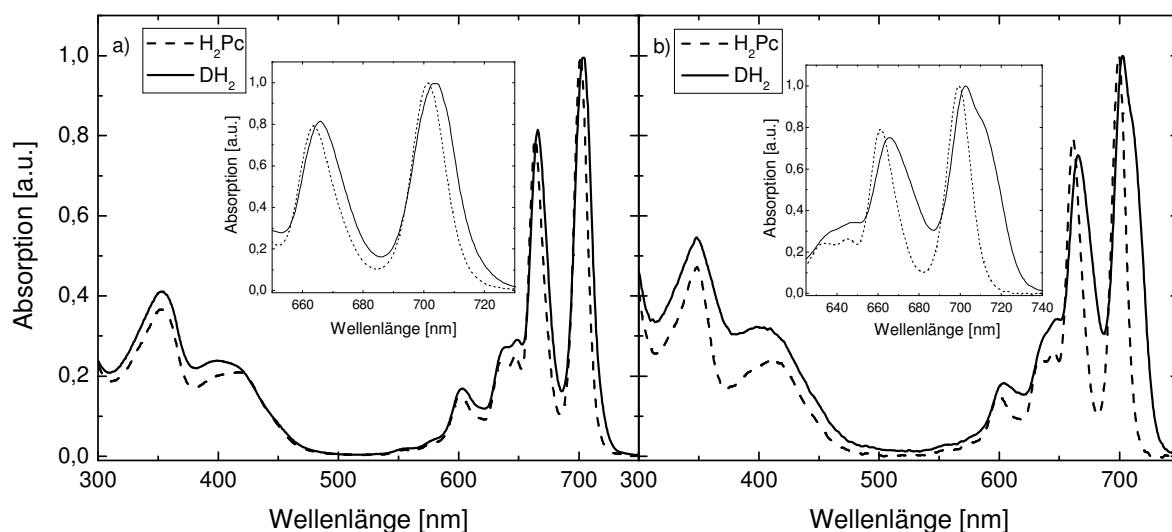


Abb. 31: Absorptionsspektren von H_2Pc (gestrichelt) und DH_2 (durchgezogen) in a) Toluol und in b) MTHF.

Die großen Unterschiede zwischen den Spektren des H_2Pc und DH_2 in MTHF deuten auf eine mögliche Aggregation der Moleküle hin. Es wurden konzentrationsabhängige stationäre Absorptionsmessungen im Bereich zwischen 0.5×10^{-6} mol/l bis 3.8×10^{-6} mol/l durchgeführt. In Abb. 32 sind exemplarisch Absorptionsspektren für drei verschiedene Konzentrationen dargestellt.

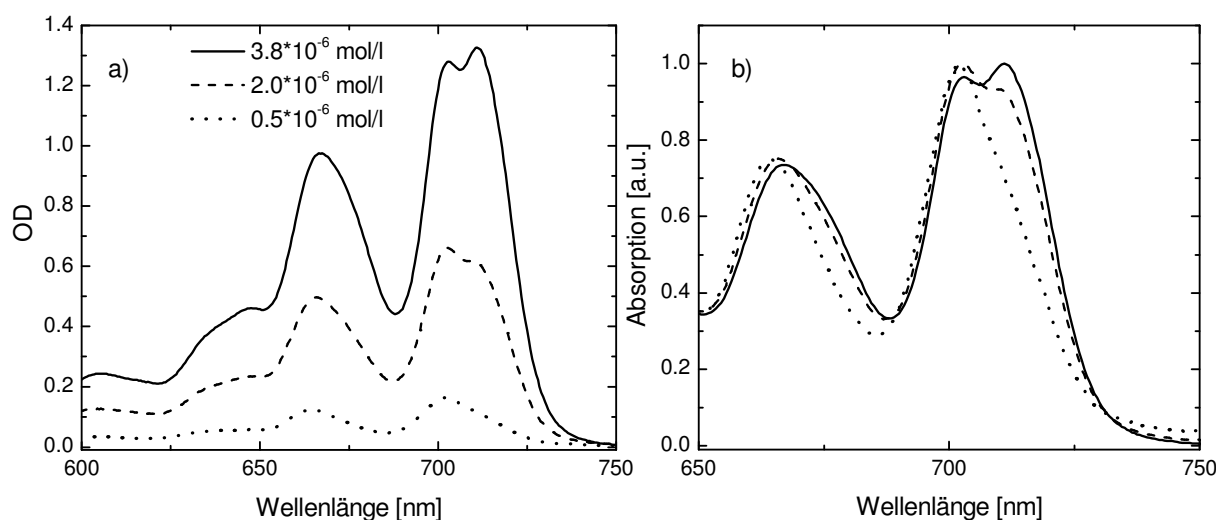


Abb. 32: a) Stationäre Absorptionsspektren von DH_2 in MTHF bei drei unterschiedlichen Konzentrationen bei Raumtemperatur. b) Spektren sind auf eins normiert.

Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Spektren von der Konzentration. Während im Absorptionsspektrum die Q_1 -Bande mit einem Maximum bei 703 nm bei geringer Konzentration nur stark verbreitert und leicht unsymmetrisch ist, tritt mit steigender Konzentration (ab ca. 1.8×10^{-6} mol/l) ein zweite Bande hervor (711 nm), die mit zunehmender Konzentration

stärker wird. Ab einer Konzentration von ca. 4×10^{-6} mol/l ändert sich das Verhältnis zwischen den Banden bei 703 nm und 711 nm nicht mehr. DZn weist dieses Verhalten nicht auf.

3.3.2.2 Fluoreszenz und transiente Absorption

Die Maxima der Fluoreszenzbanden befinden sich bei 709 nm für DH₂ in Toluol bzw. 706 nm in MTHF (Abb. 33, Tab. 10). In beiden Fällen wird das Hauptmaximum analog zum Monomer von zwei Schwingungsbanden begleitet.

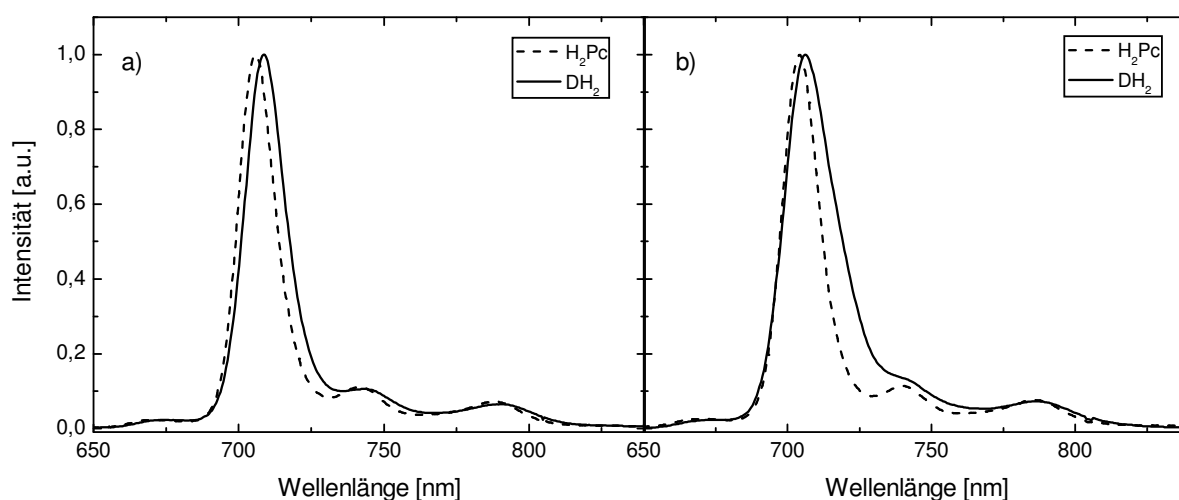


Abb. 33: Stationäre Fluoreszenzspektren von ZnPc (gestrichelt) und DH₂ (durchgezogen) in a) Toluol und in b) MTHF.

Das Maximum des Fluoreszenzspektrums von DH₂ im Vergleich zu dem von H₂Pc in Toluol ist nur leicht verbreitert und um 60 cm^{-1} bathochrom verschoben. In MTHF ist die Fluoreszenzbande stärker verbreitert als in Toluol jedoch nur um 40 cm^{-1} bathochrom verschoben.

Tab. 10: Elektronische Parameter (Fluoreszenzmaximum λ_{fl}^{\max} , Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} , Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl}) von H₂Pc und DH₂ in Toluol und MTHF.

Lösungsmittel	Molekül	λ_{fl}^{\max} (nm) (± 1)	Φ_{fl} (± 0.02)	τ_{fl} (ns) (± 0.02)
Toluol	H ₂ Pc	706	0.66	5.60
	DH ₂	709	0.67	5.11
MTHF	H ₂ Pc	704	0.55	5.70
	DH ₂	706	0.45	5.32

Die Fluoreszenzlebensdauern samt Quantenausbeuten in beiden Lösungsmitteln sind in Tab. 10 dargestellt. Die Messungen der Fluoreszenzlebensdauern bei Raumtemperatur lieferten in beiden Lösungsmitteln eine um ca. 0.4 ns kürzere Fluoreszenzlebensdauer des Dimers gegenüber dem analogen Monomer. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass die Lebensdauern bei Konzentrationen von ca. 0.5×10^{-6} mol/l bestimmt wurden, da sonst Reabsorptionseffekte auftreten können. In Toluol sind die Fluoreszenzquantenausbeuten im Rahmen des Fehlers beim Monomer und dem einfach kovalent verknüpften dimeren Pc gleich. In MTHF ist die Quantenausbeute des DH_2 um 0.1 gegenüber dem analogen H_2Pc reduziert.

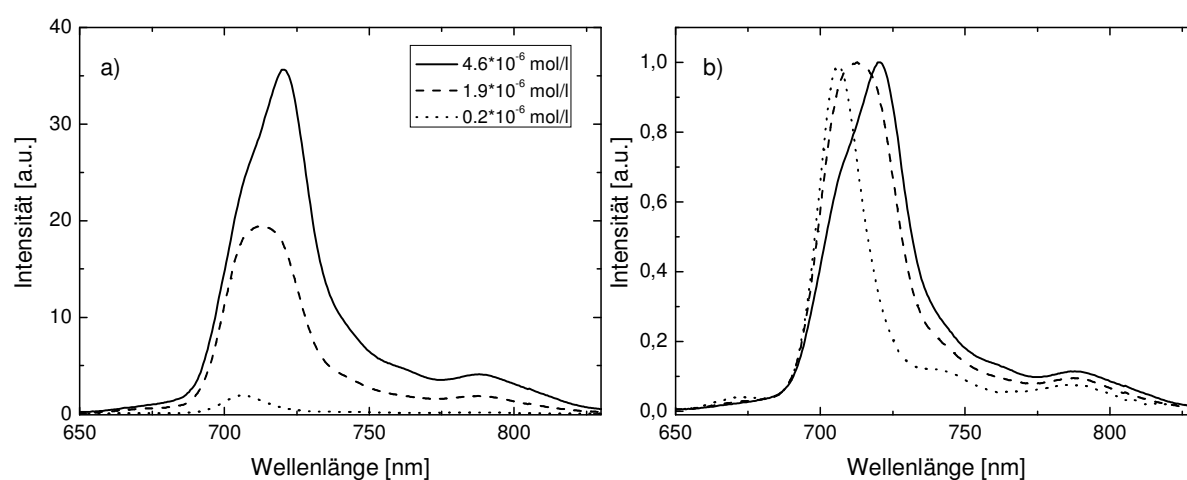


Abb. 34: a) Stationäre Fluoreszenzspektren von DH_2 in MTHF bei drei unterschiedlichen Konzentrationen bei Raumtemperatur. b) Spektren auf eins normiert.

Ähnliche spektroskopische Veränderungen mit zunehmender Konzentration des DH_2 in MTHF wie sie im Absorptionsspektrum beobachtet werden konnten, treten auch im stationären Fluoreszenzspektrum auf (Abb. 34). Zu der bei geringer Konzentration vorhandenen Bande mit einem Maximum bei 706 nm tritt mit steigender Konzentration eine weitere Bande mit einem Maximum bei 720 nm auf. Diese Bande wird mit steigender Konzentration intensiver als die Bande bei 706 nm.

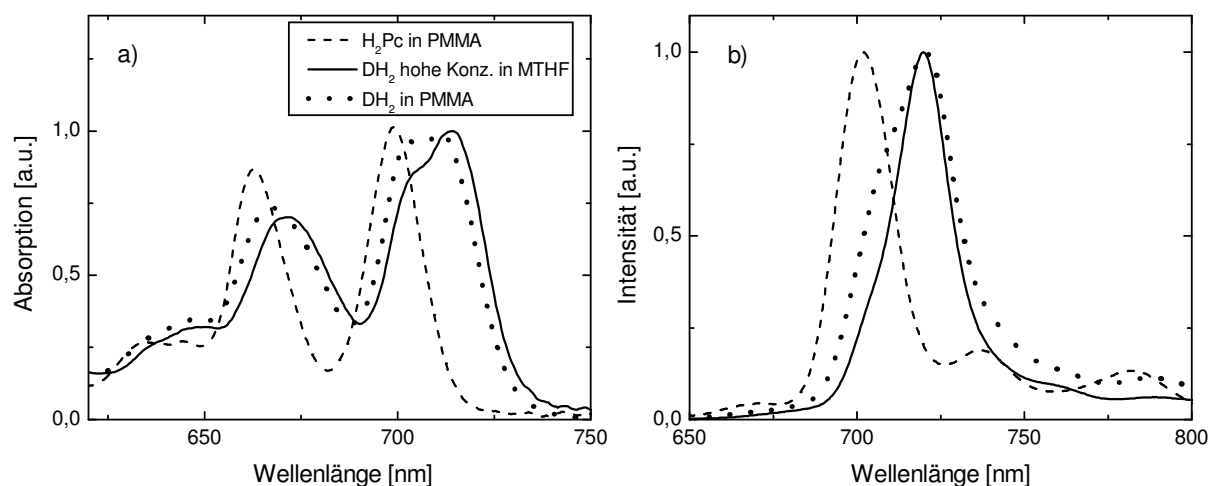


Abb. 35: a) Stationäre Absorptions- und b) Fluoreszenzspektren von H_2Pc in PMMA (gestrichelt), DH_2 in hoher Konzentration in MTHF (durchgezogen) und DH_2 in PMMA (gepunktet).

Dieselben Beobachtungen wie in MTHF bei großer Konzentration in Lösung wurden auch für die stationäre Absorption und Fluoreszenz in PMMA-Matrizen beobachtet (Abb. 35). Beide Spektren der Moleküle in diesen unterschiedlichen Umgebungen zeigen die typische Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden.

Tab. 11: ISC-Quantenausbeute (Φ_{ISC}) und natürliche Fluoreszenzrate (k_{nfl}), ISC-Rate (k_{ISC}), und IC-Rate (k_{IC}) von H_2Pc und DH_2 in Toluol und MTHF.

Lösungsmittel	Molekül	Φ_{ISC} (± 0.03)	k_{nfl} ($10^8 s^{-1}$)	k_{ISC} ($10^8 s^{-1}$)	k_{IC} ($10^8 s^{-1}$)
Toluol	H_2Pc	0.20	1.20 (± 0.07)	0.36 (± 0.05)	0.25 (± 0.05)
	DH_2	0.20	1.35 (± 0.07)	0.45 (± 0.06)	0.16 (± 0.05)
MTHF	H_2Pc	0.22	0.97 (± 0.06)	0.39 (± 0.05)	0.40 (± 0.07)
	DH_2	-	0.85 (± 0.05)	-	-

Die ISC-Quantenausbeuten und natürliche Fluoreszenzrate, ISC-Rate und IC-Rate sind in Tab. 11 zusammengefasst. Die ISC-Quantenausbeute von H_2Pc und DH_2 stimmen in Toluol im Rahmen des Fehlers überein. Wegen der für die ps-TAS-Messungen nötigen hohen Konzentrationen (3×10^{-6} mol/l) konnten in MTHF keine monomeren Lösungen von DH_2 hergestellt werden (vgl. Abb. 34). Dies führte zu einer starken Streuung des Weißlichts durch die

Probe, welche eine Auswertung der TAS-Daten unmöglich machte. Folglich konnte die ISC-Quantenausbeute von DH_2 in MTHF nicht bestimmt werden.

Die Messungen der DAFS-Spektren bei Raumtemperatur ergaben mit einem monoexponentiellen Fit ein gutes Resultat. Ein Vergleich der korrigierten^y DAFS-Spektren zu den Fluoreszenzspektren des DH_2 in beiden Lösungsmitteln sind in Abb. 36 dargestellt.

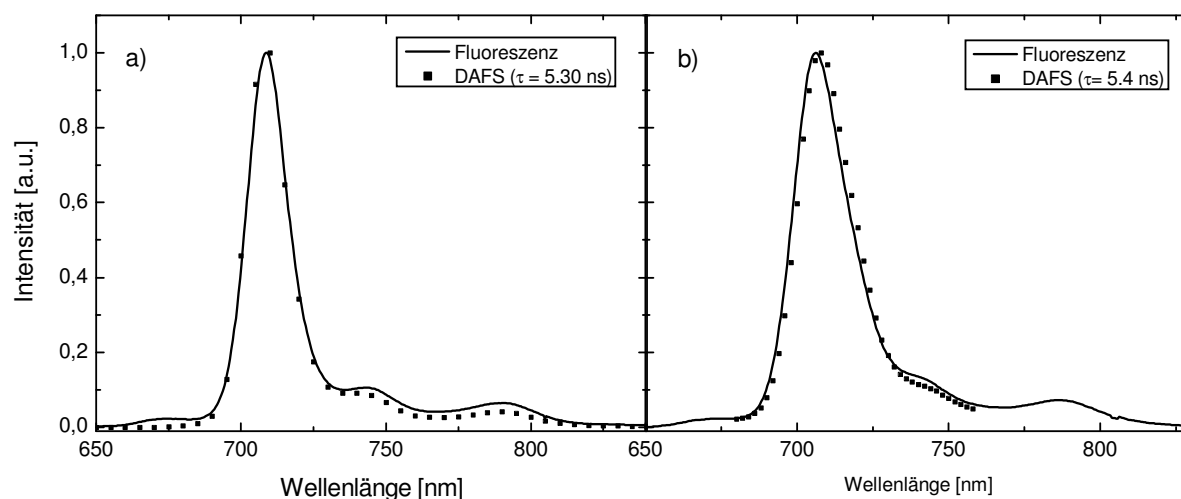


Abb. 36: Korrigiertes DAFS-Spektrum (■) im Vergleich zum stationären Fluoreszenzspektrum von DH_2 in a) Toluol und in b) MTHF.

Die gute Übereinstimmung der beiden Spektren in beiden Lösungsmitteln weist die Existenz nur eines emittierenden Zustands hin. Um Reabsorptionseffekte zu verhindern wurden diese Messungen bei geringen Konzentrationen ($0,2 \times 10^{-6}$ mol/l) durchgeführt.

3.3.2.3 Temperaturabhängige Messungen

Es wurden sowohl temperaturabhängige stationäre Absorptions- und Fluoreszenzmessungen als auch Anregungsspektren und DAFS-Spektren im Lösungsmittel MTHF gemessen. Übersichts- und relevanzhalber werden hier die Messungen bei einer bzw. drei verschiedenen Temperaturen gezeigt, an denen die Beobachtungen erläutert werden.

Die stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DH_2 bei drei verschiedenen Temperaturen in MTHF ist in Abb. 37 gezeigt. Im Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur sind zwei Hauptbanden mit einem Maximum bei 666 nm und 703 nm (mit stark ausgeprägter Schulter bei 711 nm) zu beobachten, die mit abnehmender Umgebungstemperatur an Intensität abnehmen (Abb. 37a). Parallel zu dieser Entwicklung entstehen zwei weitere Banden, die

bei einer Temperatur von 180 K bei 682 nm bzw. 719 nm und bei 80 K bei 687 nm und 724 nm liegen.

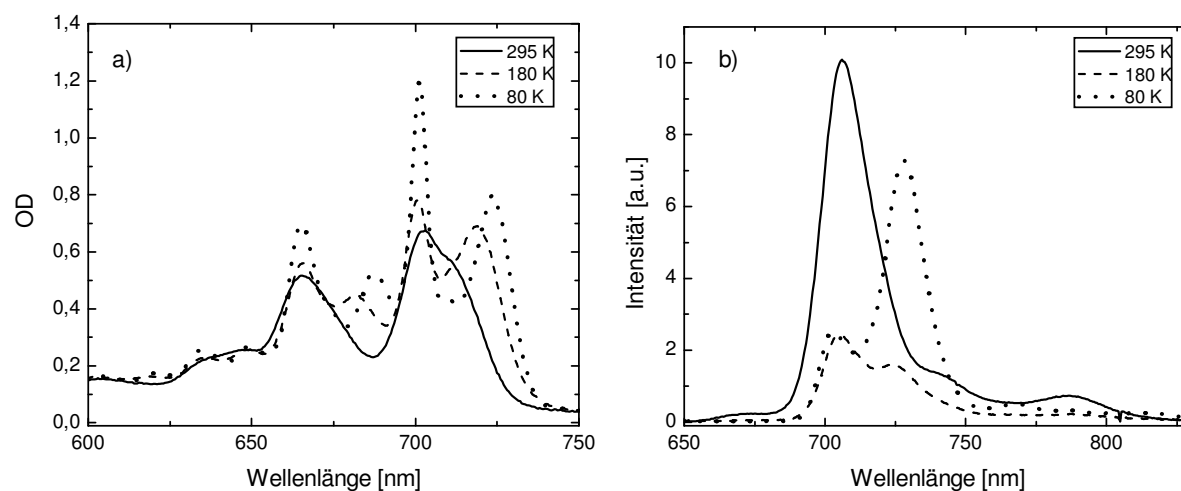


Abb. 37: Stationäre a) Absorptions- und b) Fluoreszenzspektren von DH₂ bei drei verschiedenen Temperaturen in MTHF.

Die Intensität der stärksten Fluoreszenzbande sinkt mit abnehmender Temperatur zunächst ab und wird deutlich verbreitert (Abb. 37b). Aus der breiten intensiven Fluoreszenzbande bei Raumtemperatur werden bei 180 K zwei Banden geringerer Intensität mit einem Maximum bei 705 nm und 725 nm. Im festen Zustand (≈ 130 K) bilden sich dann zwei Banden bei 702 nm und 728 nm (nicht gezeigt), wobei die energieärmere eine deutlich stärkere Intensität besitzt. Bei 80 K besitzt die Bande bei 728 nm die dreifache Intensität der Bande bei 703 nm (Abb. 37b).

^y Korrektur siehe Abschnitt 2.4.3

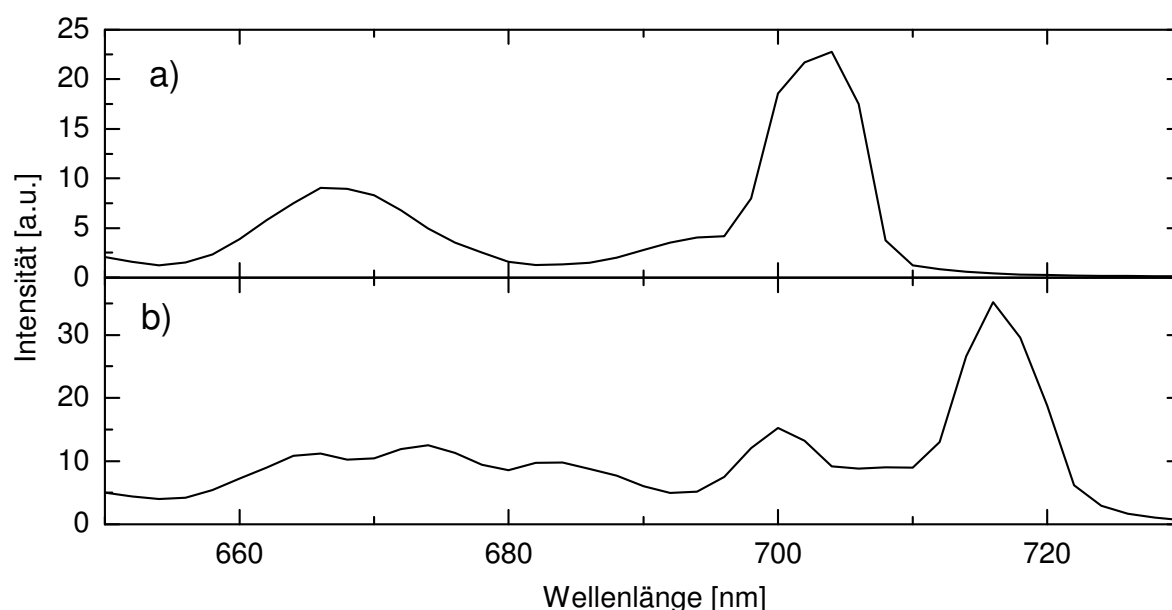


Abb. 38: Anregungsspektrum von DH₂ in MTHF bei 80 K berechnet bei a) 702 nm und b) 728 nm.

Die berechneten Anregungsspektren für die zwei Fluoreszenzbanden (702 nm, 728 nm) bei 80 K sind in Abb. 38 dargestellt. Das Anregungsspektrum für die Fluoreszenzbande mit dem Maximum bei 702 nm stimmt gut mit dem Absorptionsspektrum des H₂Pc überein (vergl. Abb. 31 und Abb. 38 a). Das Anregungsspektrum für die Fluoreszenzbande mit dem Maximum bei 728 nm spiegelt im Gegensatz dazu die beiden bathochrom verschobenen Absorptionsbanden bei 80 K wieder (vgl. Abb. 37 a, Abb. 38 b).

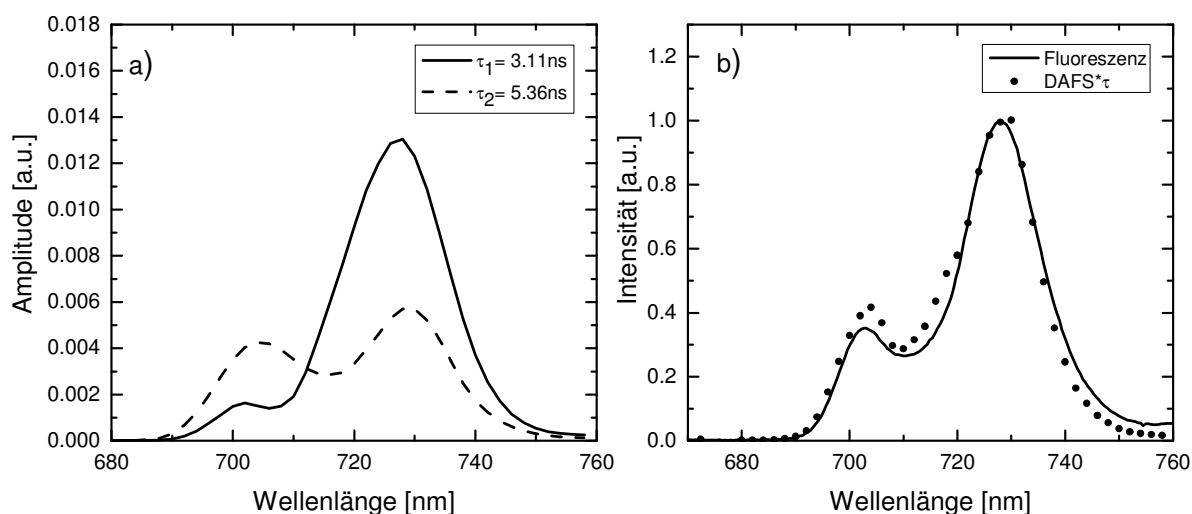


Abb. 39: a) DAFS-Spektren von DH₂ in MTHF bei 80 K. b) Korrigiertes DAFS-Spektrum (Punkte) im Vergleich zum Fluoreszenzspektrum (durchgezogen) von DZn in MTHF bei 80 K.

Es wurden DAFS-Messungen von DH_2 bei 80 K in MTHF durchgeführt. Abb. 39a zeigt das Ergebnis eines zweifachexponentiellen Fits der DAFS-Daten. Die kürzere Lebensdauer von 3.11 ns wird der Fluoreszenz bei 728 nm, die längere von 5.36 ns der Fluoreszenz bei 702 nm zugeordnet. Abb. 39b zeigt einen Vergleich des korrigierten^z DAFS-Spektrums zur stationären Fluoreszenz von DH_2 in MTHF. Für das korrigierte DAFS-Spektrum werden die beiden DAFS-Spektren aus Abb. 39a mit ihren Fluoreszenzlebensdauern gewichtet und addiert. Der Vergleich der korrigierten DAFS mit den gemessenen Fluoreszenzspektren zeigte eine gute Übereinstimmung (Abb. 39 a).

3.3.2.4 Diskussion

Die beobachteten spektroskopischen Unterschiede des DH_2 im Vergleich zum H_2Pc deuten auf mehrere andere Ursachen hin, die im Folgenden erläutert werden. Eine Ausdehnung des π -Elektronensystems über beide Pc-Makrozyklen kann jedoch aufgrund der relativ geringen bathochromen Verschiebung der Q-Banden des DH_2 in Vergleich um H_2Pc ausgeschlossen werden (vergl. *Abschnitt 3.4* und *3.5*).

Die in den Messungen der stationären Absorption und Fluoreszenz bei Raumtemperatur beobachtete Verbreiterung der Q-Banden bzw. Fluoreszenzbande (Abb. 31) tritt durch die Erhöhung der Konzentration (Abb. 32, Abb. 34) deutlicher hervor. Die Messungen des in PMMA-Matrizen eingebetteten DH_2 ergeben das gleiche Verhalten der Absorptions- und Fluoreszenzbanden (Abb. 35). Die Banden entstehen somit bei zunehmender Konzentration oder Einschränkung der Beweglichkeit der Moleküle. Diese Beobachtungen deuten auf eine Aggregation dieser Moleküle hin. Die bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden deutet auf eine intermolekulare exzitonische Wechselwirkung in einer „head-to-tail“ oder „slipped-cofacial“ Anordnung der Moleküle hin (*Abschnitt 2.3.2.2*).

Mit Absenkung der Temperatur auf bis zu 80 K treten weitere Banden im Absorptionsspektrum auf, die bei 80 K bei einer Wellenlänge von 724 nm und 687 nm liegen, so dass insgesamt vier intensive Banden sichtbar sind (Abb. 37). Bei einer Temperatur von 80 K ist eine intensive Fluoreszenzbande bei 728 nm und eine Fluoreszenzbande mit einem Drittel dieser Intensität bei 703 nm zu erkennen. Außerdem weist das DH_2 bei 80 K zwei DAFS-Spektren mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern auf (Abb. 39). Das eine DAFS-Spektrum mit einem Maximum bei 704 nm ist von der spektralen Position und der Fluoreszenzlebensdauer

^z Korrektur siehe Abschnitt 2.4.3

(5.36 ns) her vergleichbar einem metallfreien mononuklearen Pc. Das zweite DAFS-Spektrum mit einem spektralen Maximum bei 728 nm weist eine im Vergleich zum mononuklearen Pc reduzierte Fluoreszenzlebensdauer von 3.11 ns.

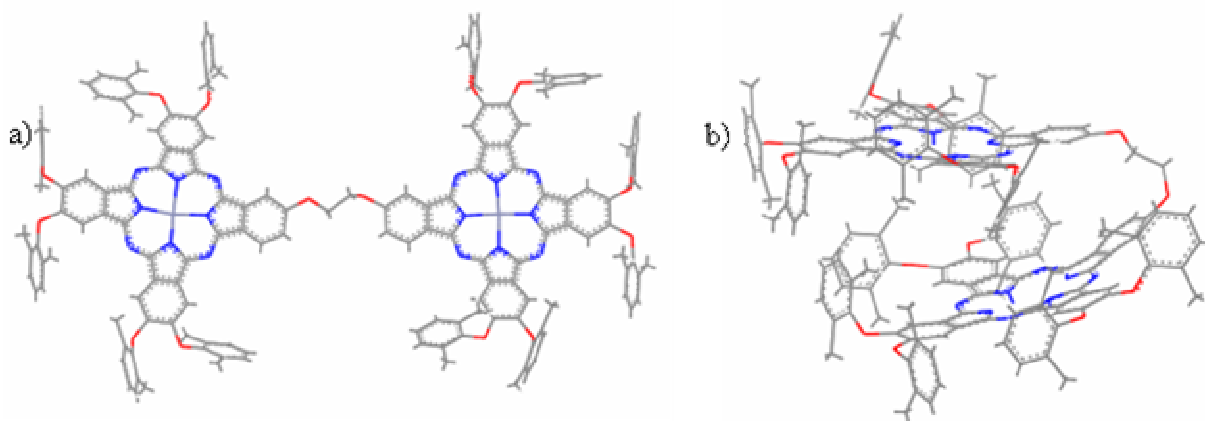


Abb. 40: Mögliche Stellungen der Pc im DH_2 : (a) Offene Konformation und (b) geklappte Konformationen.

Zieht man die in *Abschnitt 2.3.2* diskutierte Exzitonen-Theorie heran, kann man die spektralen Beobachtungen mit der Existenz von offenen und geklappten dimeren Pc erklären (Abb. 40). Die freie Rotation, wie sie im hier betrachteten System mit einer flexiblen Ethandiolbrücke vorliegt, erlaubt eine Vielzahl von Stellungen der beiden Pc im DH_2 zueinander. Zwei dieser möglichen Konformationen der Pc in DH_2 sind in Abb. 40 gezeigt. Abb. 41a zeigt die Energieniveaus einer offenen Konformation im Vergleich zu den Energieniveaus eines ungestörten H_2Pc . In einer offenen Konformation (Abb. 40a) wechselwirken die beiden Pc kaum miteinander. Folglich sind die gemessenen Absorptionsbanden bei 666 nm und 702 nm und die Fluoreszenzbande bei 703 nm der offenen Konformation nur gering gegenüber dem H_2Pc verschoben. Der geringe Energieunterschied zwischen den Energieniveaus des H_2Pc und der offenen Konformation des DH_2 kann von der unsymmetrischen Substituierung (Ethandiol-Brücke) eines Pc im Dimer herrühren (*Abschnitt 2.1.3*). Die Fluoreszenzlebensdauer der Emission bei 704 nm (5.36 ns) ist vergleichbar mit der Fluoreszenzlebensdauer der H_2Pc .

In einer geschlossenen Konformation (Abb. 40b) kommt es zu einer exzitonischen Wechselwirkung der beiden Pc. In Abb. 41b sind die Energieniveaus des geklappten DH_2 (Abb. 40b) im Vergleich zu den Energieniveaus eines ungestörten H_2Pc gezeigt. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung ΔD zwischen den Pc bewirkt eine Energieabsenkung gegenüber dem ungestörten H_2Pc (*Abschnitt 2.3.2*) [172]. Die um 500 cm^{-1} bzw. 556 cm^{-1} bathochrom zum H_2Pc

bei 80 K verschobenen Banden bei 687 nm und 724 nm sind die sichtbaren Absorptionsbanden einer geklappten Konformation (Abb. 40b). Diese bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden ist das Resultat der Exzitonen-Wechselwirkung der beiden Pc in der geklappten Konformation. Die Fluoreszenz der geklappten Konformationen mit dem Maximum bei 728 nm besitzt eine durch die excitonische Wechselwirkung gegenüber der Fluoreszenzlebensdauer des ungestörten H_2Pc verkürzte Zeit von 3.11 ns. Gerade Moleküle, bei denen die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoff-Brücken^{aa} besteht, begünstigen intramolekulare Aggregationen [173]. Zu der Stellung der beiden Pc im DH_2 ist anzumerken, dass sie sich aufgrund der bathochromen Verschiebung in einer „slipped-cofacial“ Anordnung befinden müssen. Insgesamt ist davon auszugehen, dass verschiedene Konformationen der beiden Pc in DH_2 existieren, die sich in den gemessenen Spektren überlagern.

Quantenausbeuten (Φ_{flu} und Φ_{ISC}) konnten bei tiefen Temperaturen nicht bestimmt werden, da sich der Brechungsindex des Lösungsmittels mit sinkender Temperatur ändert. Dieser Effekt führte dazu, dass wiederholte Messungen sehr unterschiedliche Ergebnisse und damit keine verlässlichen Zahlen ergaben.

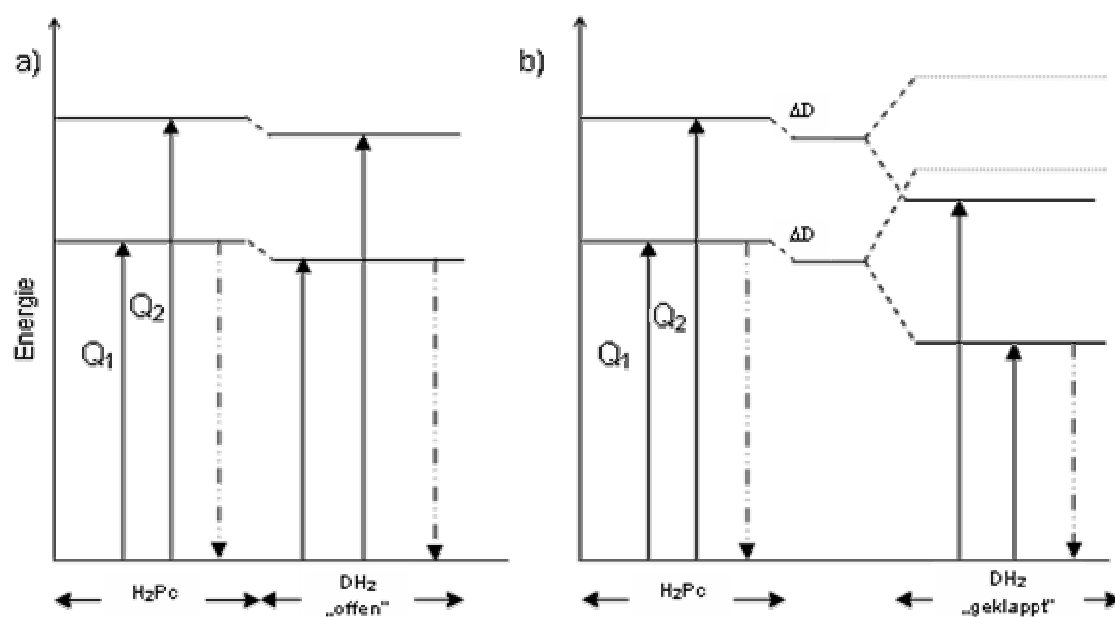


Abb. 41: Qualitative Darstellung der exzitonenischen Aufspaltung von DH_2 ; a) 1. Spalte: D_{2h} -Symmetrie: ungestörtes H_2Pc , 2. Spalte: offenes DH_2 b) 1. Spalte: D_{2h} -Symmetrie: ungestörtes H_2Pc , 2. Spalte: „slipped cofacial“ geklapptes DH_2 .

^{aa} hier etwa zwischen H-Atomen des einen Rings mit N-Atomen des anderen und umgekehrt

Ein weiterer Erklärungsansatz für die beobachteten Banden bei tiefen Temperaturen ist die NH-Tautomerie (vgl. *Abschnitt 2.2*). Betrachtet man ein H_2Pc in einem DH_2 als unsymmetrisch substituiertes Pc, so besteht die Möglichkeit der Unterscheidung zwischen den Positionen der H-Atome im Makroklus und damit der Übergangsdipolmomente. Bei Raumtemperatur wechseln diese relativ schnell ihre Position [174], wobei jedoch oft ein Tautomer instabil ist [175]. Zusätzlich ist bekannt, dass diese Tautomere in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen [127,130,131,176]. Es ist möglich, dass das bei Raumtemperatur instabile Tautomer bei tieferen Temperaturen stabil ist. Üblicherweise gelangt man von einem Tautomer zum anderen, indem man versucht, das Energieniveau des einen durch intensive Bestrahlung zu entleeren und damit das Niveau des anderen aufzufüllen. Dieser Versuch konnte aufgrund fehlender Anregungsquellen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Geht man aber davon aus, dass die Potentialbarriere, die überwunden werden muss, um zwischen den Tautomeren zu wechseln, klein ist, so ist erklärbar, dass bei tiefen Temperaturen, insbesondere 80 K, beide Tautomere beobachtet werden können. Das Ansteigen der Intensität der energieärmeren Fluoreszenzbande ab 140 K kann als Folge der Erhöhung der Stabilität des zweiten Tautomers aufgefasst werden. Der für eine Gleichgewichtsreaktion wie z.B. einer Tautomerie typische isosbestische Punkt in den Spektren wurde nicht gefunden. Das schließt jedoch die NH-Tautomerie nicht aus, da dieser Effekt bei DH_2 zusätzlich von Aggregationen überlagert wird.

Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass die beobachteten Effekte auf drei mögliche und sich überlagernde Effekte zurückzuführen sein könnten:

- die Aggregation,
- intramolekulare exzitonische Wechselwirkung,
- Tautomerie.

Die Aggregation der Moleküle konnte durch die konzentrationsabhängigen stationären Absorptions- und Fluoreszenzmessungen eindeutig nachgewiesen werden. Als Ursache der anderen Effekte ist die exzitonische Wechselwirkung, die Tautomerie oder eine Kombination aus beiden möglich.

Die beobachteten spektroskopischen Effekte waren im Lösungsmittel Toluol weniger stark ausgeprägt als in MTHF. Eine Ursache könnte sein, dass im Gegensatz zu Toluol MTHF in seiner Struktur über ein Sauerstoff-Atom verfügt, das aufgrund seiner hohen Elektronegativi-

tät die erhöhte Polarität von MTHF bedingt. Daher ist es zum einen möglich, dass MTHF in stärkerem Maße Solvat-Hüllen um die Moleküle bildet und damit Aggregationen begünstigt. Zum anderen ist es denkbar, dass sich Wasserstoff-Brücken-Bindungen zwischen dem Sauerstoff des MTHF und den Protonen des DH_2 ausbilden [177] und damit eine stärkere Beeinflussung der Dipolmomente gegeben ist als etwa in Toluol. DZn zeigt diese starke spektrale Abhängigkeit vom Lösungsmittel nicht.

3.4 Anellierte dinukleare Phthalocyanine

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an anellierten dinuklearen Pc dargestellt. Die Untersuchungen wurden im Lösungsmittel Toluol durchgeführt. Während der spektroskopischen Untersuchung stellte sich heraus, dass die anellierten dinuklearen Pc photostabil und über Tage hinweg in Lösung chemisch stabil sind.

3.4.1 Grundzustandsabsorption

Die Spektren der Grundzustandsabsorption des anellierten metallfreien dinuklearen Pc ($\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$) und dessen Zink(II)-Komplex (ZnPc-ZnPc) sind in Abb. 42 dargestellt. Wie in Abb. 24 und Abb. 42 zu sehen, sind die intensivsten Q Banden (Q_1 und Q_2) sowohl beim H_2Pc (664 nm, $\epsilon = 1.06 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und 701 nm, $\epsilon = 1.38 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) im Vergleich zum dinuklearen $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ (830 nm, $\epsilon = 1.30 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und 853 nm, $\epsilon = 1.65 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) als auch beim mononuklearen ZnPc (678 nm, $\epsilon = 3.36 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) im Vergleich zum dinuklearen ZnPc-ZnPc (845 nm, $\epsilon = 4.80 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bathochrom verschoben. Die Positionen der Q-Banden werden in Tab. 12 in *Abschnitt 3.4.5* zusammen mit den theoretischen Rechnungen gegeben.

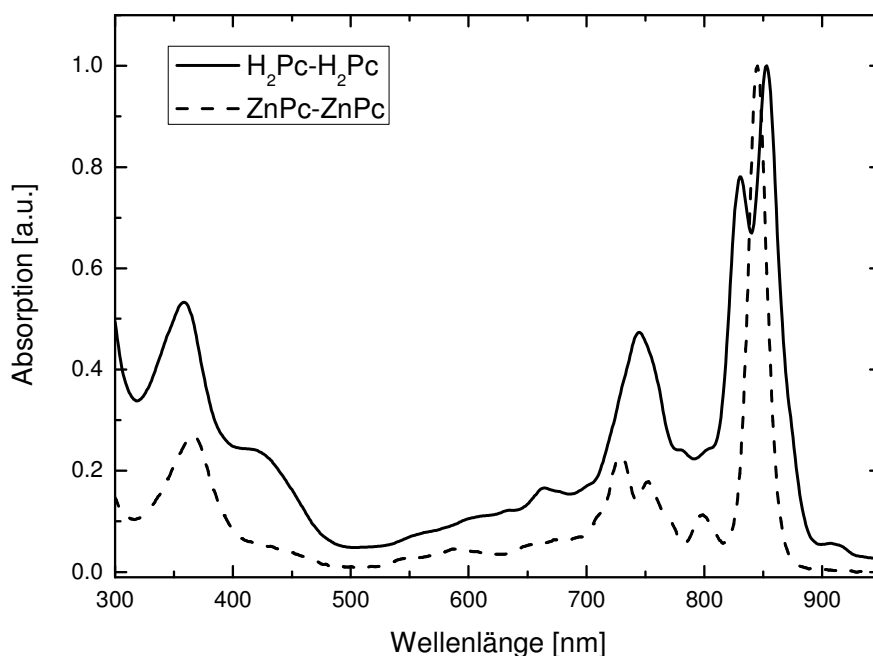


Abb. 42: Stationäre Absorptionsspektren von $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ (durchgezogen) und ZnPc-ZnPc (gestrichelt) in Toluol.

Die bathochrome Verschiebung der Q_1 - und Q_2 -Banden für beide anellierten dinukleare Pc im Vergleich zu den jeweiligen Monomeren und zu den kovalent verknüpften dimeren Pc

weist eindeutig auf die Ausdehnung des π -Elektronensystems über den Benzolring, der die beiden Phthalocyanin-Makrozyklen verbindet, hin. Wie in *Abschnitt 2.1.5* und in Publikationen [9,10] diskutiert, ist ein Benzolring die bisher beste bekannte Verbindung zwischen zwei Pc-Makrozyklen, um die Ausdehnung des π -Elektronensystems bei gleichzeitiger Stabilität des Moleküls zu erreichen.

Die B-Banden-Region des ZnPc-ZnPc zeigt ein Maximum bei 366 nm. Das stationäre Absorptionsspektrum des dinuklearen H₂Pc-H₂Pc hat eine B-Banden-Region mit zwei Maxima bei 358 bzw. 420 nm (Abb. 42). Generell sind die Änderungen der spektralen Lagen der B-Banden aufgrund der Anellierung viel geringer als für die Q-Banden (Tab. 1, Tab. 12). Der Grund für die spektrale Breite der B-Banden beider dinuklearer Pc ist die großen Anzahl von nicht vernachlässigbaren beitragenden Übergängen (Tab. 12, Tab. 13, Tab. 14).

3.4.2 Fluoreszenz

Die Fluoreszenzspektren von H₂Pc-H₂Pc und ZnPc-ZnPc angeregt bei 650 nm sind in Abb. 43 gezeigt. Übereinstimmend mit den Absorptionsspektren sind auch die Fluoreszenzbanden im Vergleich zu den Fluoreszenzbanden der mononuklearen und einfach kovalent verknüpften dimeren Pc bathochrom verschoben (Abb. 24, Abb. 45, Tab. 4, Tab. 15).

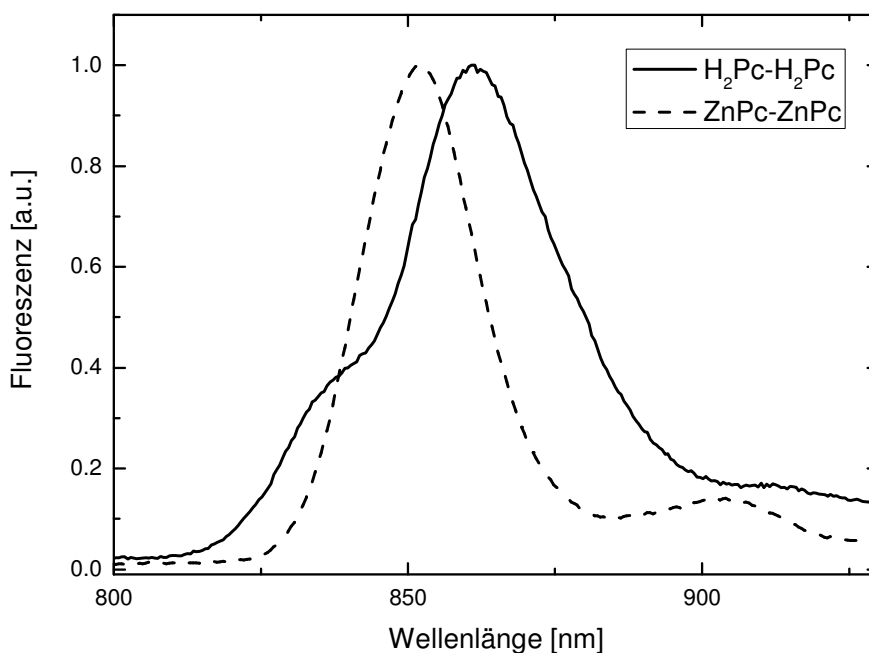


Abb. 43: Stationäre Fluoreszenzspektren von H₂Pc-H₂Pc (durchgezogen) und ZnPc-ZnPc (gestrichelt) in Toluol. (Anregung: 650 nm)

Im Fall des ZnPc-ZnPc sind die Form und spektrale Position der Fluoreszenzbanden unabhängig von der Anregungswellenlänge. Diese Beobachtung wird durch einen Vergleich des DAFS-Spektrums mit dem Fluoreszenzspektrum bestätigt. Das korrigierte DAFS-Spektrum und das stationäre Fluoreszenzspektrum von ZnPc-ZnPc ist in Abb. 44 dargestellt. Es zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem stationären Fluoreszenzspektrum. Das ZnPc-ZnPc besitzt eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau_{fl} = 0.76$ ns.

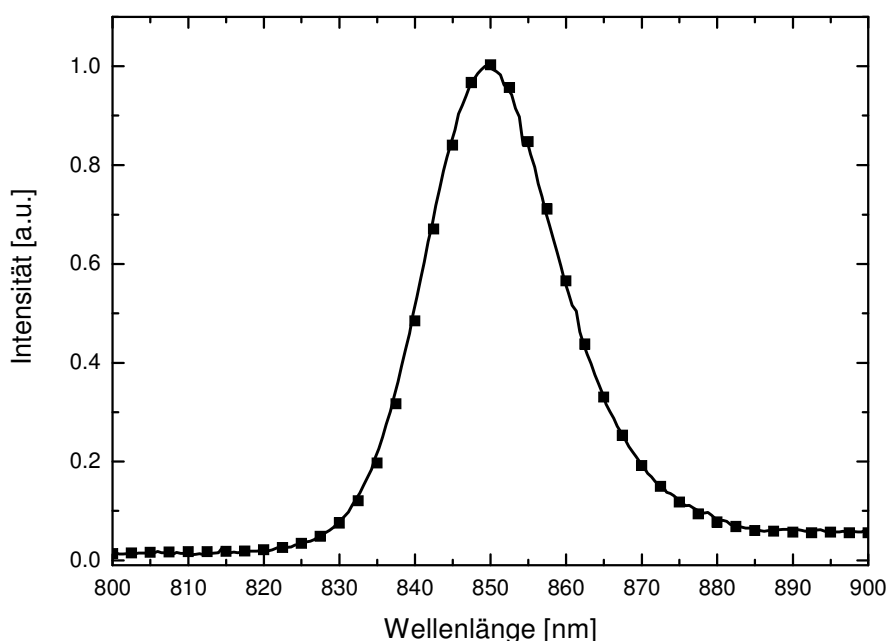


Abb. 44: Korrigiertes^{bb} DAFS-Spektren (■, Anregungswellenlänge: 532 nm) und stationäres Fluoreszenzspektrum (durchgezogen, Anregung: 650 nm) von ZnPc-ZnPc in Toluol.

Beim metallfreien annellierten dinuklearen Pc jedoch ändert sich das Fluoreszenzspektrum mit der Anregungswellenlänge. Abb. 45 zeigt das Fluoreszenzspektrum von H₂Pc-H₂Pc bei drei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Es ist eine deutliche Veränderung der Form und der spektralen Position der Fluoreszenzbande in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge zu erkennen.

^{bb} Korrektur siehe Abschnitt 2.4.3

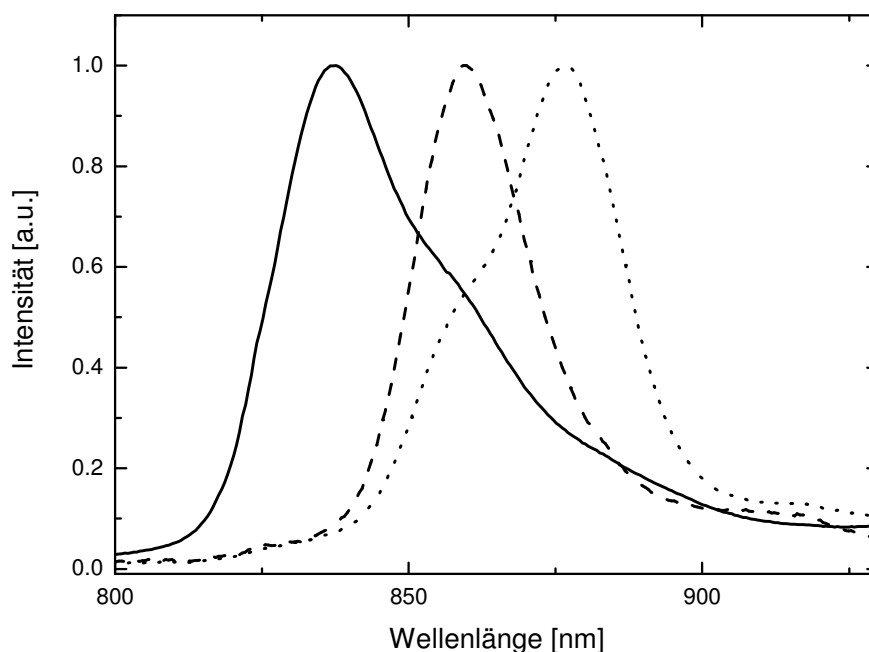


Abb. 45: Stationäre Fluoreszenzspektren von H₂Pc-H₂Pc in Toluol mit einer Anregungswellenlänge von 836 nm (durchgezogen), 860 nm (gestrichelt) und 882 nm (gepunktet).

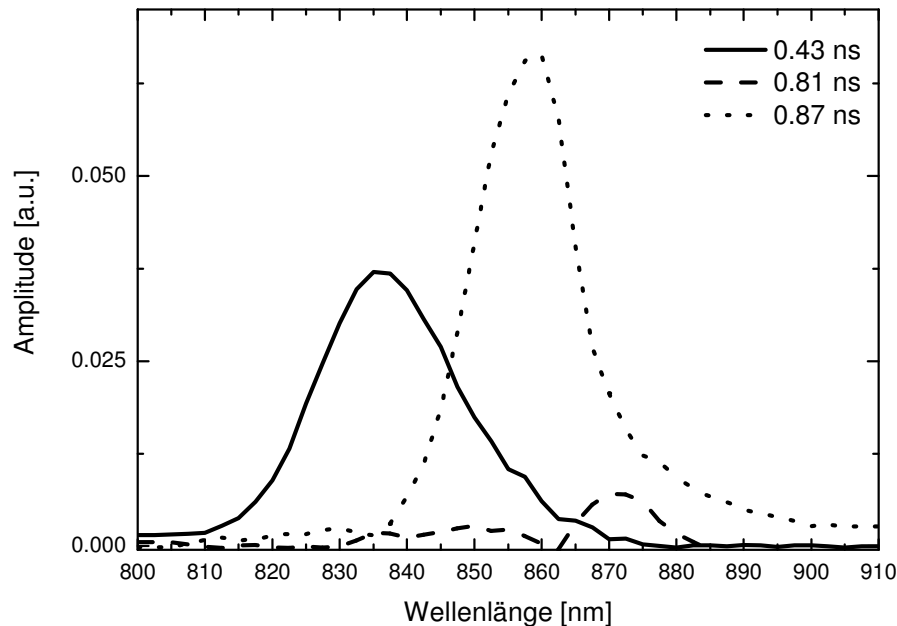


Abb. 46: DAFS-Spektrum mit Fluoreszenzlebensdauern von H₂Pc-H₂Pc in Toluol. (Anregungswellenlänge: 532 nm).

Solche Veränderungen können nur mit der Existenz von unterschiedlichen Molekülen mit energetisch verschiedenen ersten angeregten Singulett-Zuständen erklärt werden. Um die Abhängigkeit der stationären Fluoreszenzspektren des H₂Pc-H₂Pc von der Anregungswellenlän-

ge genauer zu untersuchen, wurden DAFS-Messungen durchgeführt. Die Auswertung der Daten mit einem dreifachexponentiellen Fit (Anregungswellenlänge: 532 nm) ist in Abb. 46 dargestellt. Es ergaben sich drei verschiedene DAFS-Spektren. Folglich existieren drei verschiedene fluoreszierende angeregte Zustände, die sich in ihrer Lebensdauer unterscheiden. Die Fluoreszenzlebensdauern dieser drei angeregten Zustände betragen 0.43, 0.81 und 0.87 ns und die Fluoreszenzmaxima liegen bei 837, 860 und 872 nm (Tab. 15 und Abb. 46).

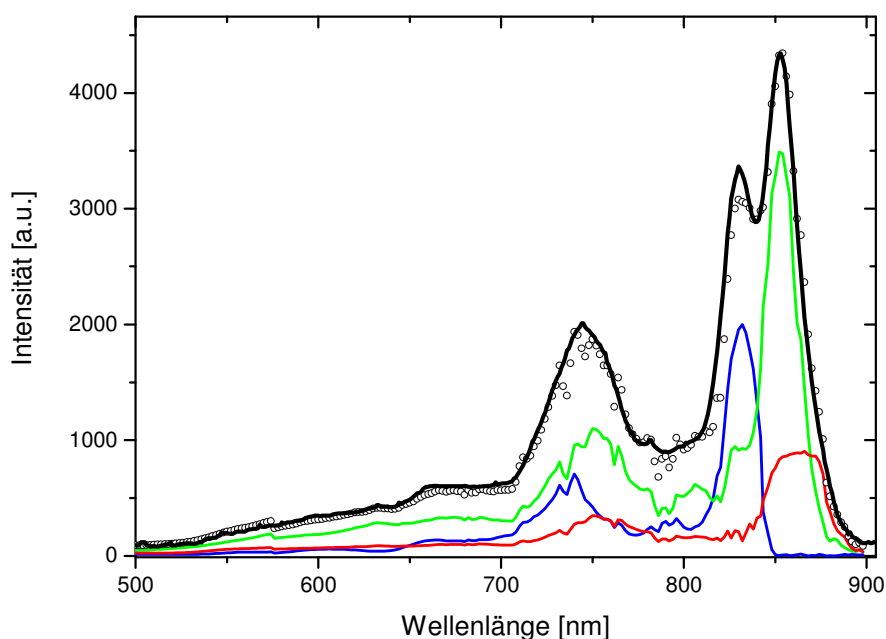


Abb. 47: Die drei berechneten Anregungsspektren (blau, grün, rot). Zum Vergleich ist die Summe der drei Anregungsspektren (Kreise) und das Absorptionsspektrum (durchgezogen) dargestellt.

Es wurden stationäre Fluoreszenzmessungen bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen und das Anregungsspektrum von $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ berechnet. Für die Auswertung dieser Daten wurden die drei Banden, die aus der DAFS-Messung gewonnen wurden, an diese Fluoreszenzdaten angefitet^{cc}. Es ergaben sich drei verschiedene Anregungsspektren, die in Abb. 47 dargestellt sind. Die Summe dieser drei einzelnen Anregungsspektren stimmt sehr gut mit dem stationären Absorptionsspektrum von $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ überein. Auf diese spektroskopischen Beobachtungen von $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ wird in *Abschnitt 3.4.5* noch genauer eingegangen.

^{cc} Die Prozedur ist in *Abschnitt 2.4.1* erläutert.

3.4.3 Transiente Absorption

Die ISC-Quantenausbeute und die Dynamik des ersten angeregten Zustands der annellierte dinukleare Pc wurde mittels ps-TAS-Messungen gemessen. Die Messergebnisse sind in Tab. 16 zusammengefasst. In Abb. 48 sind das ΔOD -Signal und der zeitliche Verlauf der Besetzungsdichte des Grundzustandes von ZnPc-ZnPc gezeigt. Die Besetzungsdichte wurde mit einer Exponentialfunktion angefitet und eine Wiederauffüllungszeit des Grundzustands von 0.80 ns bestimmt. Die ISC-Quantenausbeute von ZnPc-ZnPc (0.40) ist geringer als die des ZnPc (0.56).

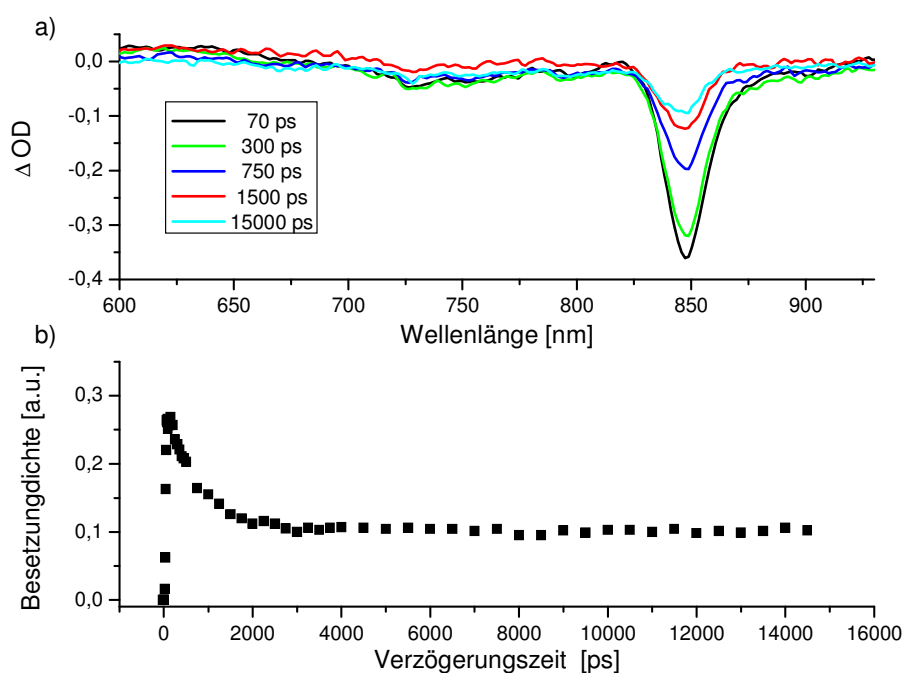


Abb. 48: a) ΔOD Spektrum von ZnPc-ZnPc in Toluol bei verschiedenen Verzögerungszeiten. b) Besetzungsdichte von ZnPc-ZnPc in Toluol. Die Werte wurden mit der Kompensationsmethode ermittelt.

Die Auswertung der ps-TAS-Daten von H₂Pc-H₂Pc ist komplizierter. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen zeigten, dass das metallfreie annellierte dinukleare Pc drei unterschiedliche Fluoreszenzlebensdauern mit unterschiedlicher spektraler Verteilung aufweist. In Abb. 49 sind das ΔOD -Spektrum und der zeitliche Verlauf der Besetzungsdichte des Grundzustandes von H₂Pc-H₂Pc gezeigt. Es wurden zwei verschiedene Zeiten in der Besetzungsdichte mittels der Kompensationsmethode bei verschiedenen Wellenlängen des ΔOD -Spektrums separiert. Diese Zahlenwerte sind jedoch ungenau und die durch die DAFS-Messungen bestimmte dritte Zeit überhaupt nicht bestimmbar (Tab. 15).

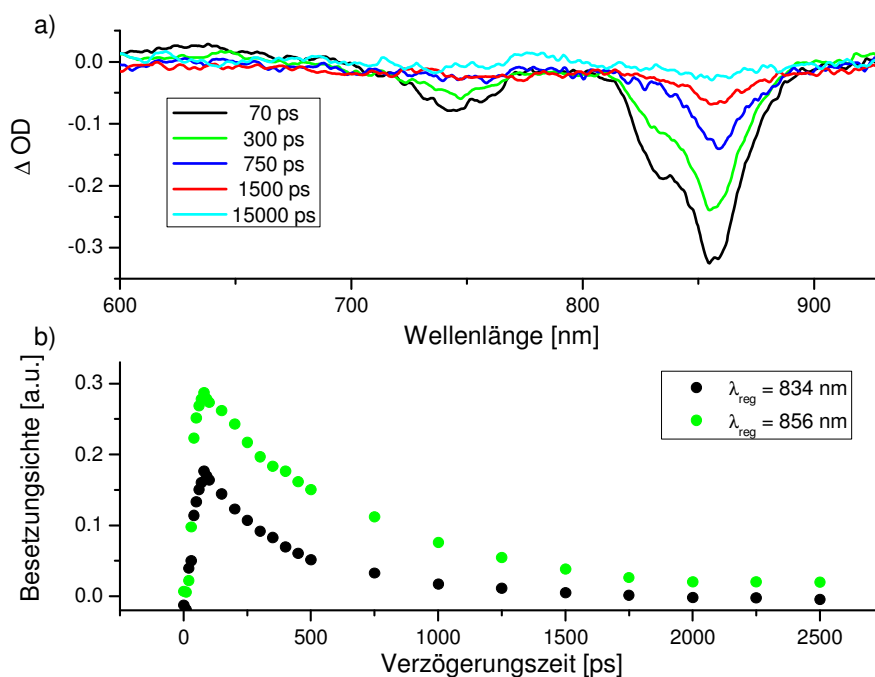


Abb. 49: a) ΔOD Signal von H_2Pc-H_2Pc in Toluol bei verschiedenen Verzögerungszeiten. b) Besetzungsdichte von H_2Pc-H_2Pc in Toluol bei der Detektionswellenlänge $\lambda_{reg} = 834$ nm und 860 nm. Die Werte wurden mit der Kompensationsmethode ermittelt.

Der Beitrag der Absorptions- bzw. Fluoreszenzbande bei 868 nm bzw. 874 nm ist für eine ps-TAS-Messung zu gering. Aus diesem Grund werden die Zeiten, die durch die DAFS-Messungen bestimmt wurden, verwendet. Im Gegensatz zum $ZnPc-ZnPc$ ist der Grundzustand nach 15 ns wieder vollständig aufgefüllt. Der Triplett-Zustand wird beim H_2Pc-H_2Pc nicht bzw. unterhalb der Auflösungsgrenze (0.03) des ps-TAS-Aufbaus besetzt.

3.4.4 Arbeitshypothese

Aufgrund der experimentellen Untersuchungen an H_2Pc-H_2Pc und $ZnPc-ZnPc$ im Rahmen dieser Arbeit wird eine Arbeitshypothese erstellt. Diese Arbeitshypothese wird in *Abschnitt 3.4.5* durch einen detaillierten Vergleich der experimentellen Untersuchungen und TD-DFT-Rechnungen verifiziert.

Zunächst werden die experimentellen Ergebnisse, die von S. Makarov mit ESI-MS und 1H -NMR ermittelt wurden, hier kurz zusammengefasst:

Die Elektrospray-Ionisation Massenspektroskopie Untersuchung (ESI-MS) an H_2Pc-H_2Pc [9] und $ZnPc-ZnPc$ zeigten Molekülionen-Peaks ohne nennenswerte Splitterung. Beide Moleküle sind somit in einer guten Reinheit und ohne weitere Isomere vorhanden. Das 1H -NMR Spekt-

rum von $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ [9] zeigte bis zu einer Konzentration von 10^{-4} Molar keine Anzeichen von Aggregation.

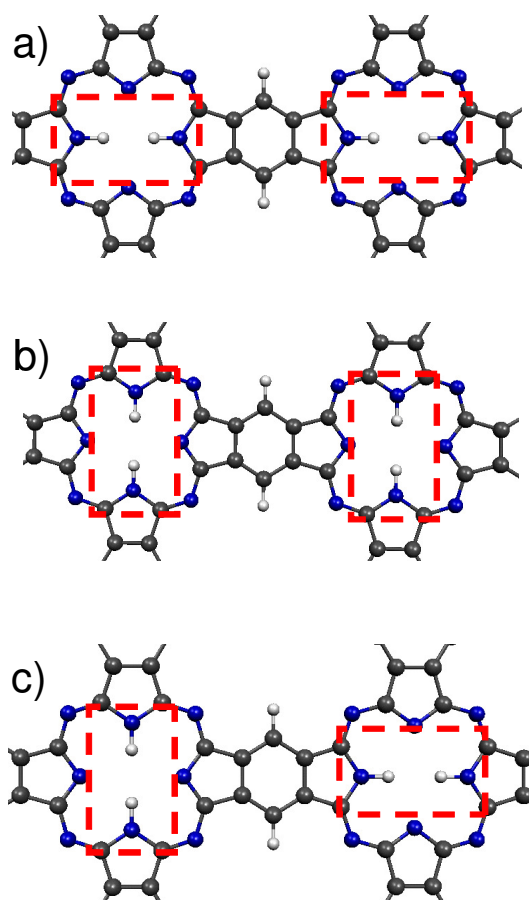


Abb. 50: Die drei verschiedenen NH-Tautomere des $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ ohne Substituenten. a) Pc^{\parallel} (parallel), b) Pc^{\perp} (senkrecht) und c) Pc^{mix} (gemischt). (Wasserstoff: hellgrau, Kohlenstoff: dunkelgrau, Stickstoff: blau)

Die Untersuchungen an den annellierten dinuklearen Pc im Rahmen dieser Arbeit werden hier kurz zusammengefasst:

Die stationäre Fluoreszenz von $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ ist im Gegensatz zur metallierten Spezies abhängig von der Anregungswellenlänge. Die DAFS-Messungen ergaben drei verschiedene Banden mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern für das $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$, hingegen für das ZnPc-ZnPc nur eine Bande mit einer Fluoreszenzlebensdauer, die gut mit dem stationären Fluoreszenzspektrum übereinstimmt. Eine Berechnung des Anregungsspektrums mittels der aus den DAFS-Messungen gewonnenen Spektren ergab drei verschiedene Anregungsspektren, die addiert sehr gut mit dem stationären Absorptionsspektrum übereinstimmen.

Aufgrund dieser experimentell ermittelten Ergebnisse wird die Hypothese aufgestellt, dass von dem $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ drei verschiedene NH-Tautomere mit unterschiedlichen elektronischen

Parametern bei Raumtemperatur existieren. Die drei möglichen NH-Tautomere sind in Abb. 50 gezeigt und werden im folgenden Pc^{\parallel} , bei dem die Wasserstoffatome parallel zur Verbindungsachse der beiden Pc-Makrozyklen sind, Pc^{\perp} , bei dem sie senkrecht dazu stehen und Pc^{mix} , bei dem jeweils ein Wasserstoffatompaar senkrecht und eins parallel zur Verbindungsachse steht, genannt. Von Pc^{mix} sollte es noch eine von der in Abb. 50 gezeichnete verschiedene Art geben, die jedoch aufgrund von Symmetriegründen identisch mit dieser sein sollte.

3.4.5 Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit TD-DFT-Rechnungen

Um die Hypothese der Existenz von drei verschiedenen NH-Tautomeren theoretisch zu stützen, wurden von Inés Corral und Leticia Gonzalés (FU Berlin) TD-DFT-Rechnungen durchgeführt [119]. Die Rechnungen mit dem Becke-Perdew-Funktional (B-P86) [166,167] ergaben wie bei den mononuklearen Pc die besten Übereinstimmungen mit den stationären Absorptionsspektren und werden in diesem Abschnitt verglichen. Die berechneten Molekülorbitale von beiden annellierten dinuklearen Pc sind in Abb. 65 im Anhang C dargestellt. Das ZnPc-ZnPc (Abb. 52) zeigt wie das analoge Monomer eine sehr intensive Q_1 Bande, die in den theoretischen Rechnungen sehr gut reproduziert werden konnte. Im Gegensatz dazu weist das $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ (Abb. 51) eine kompliziertere Struktur auf.

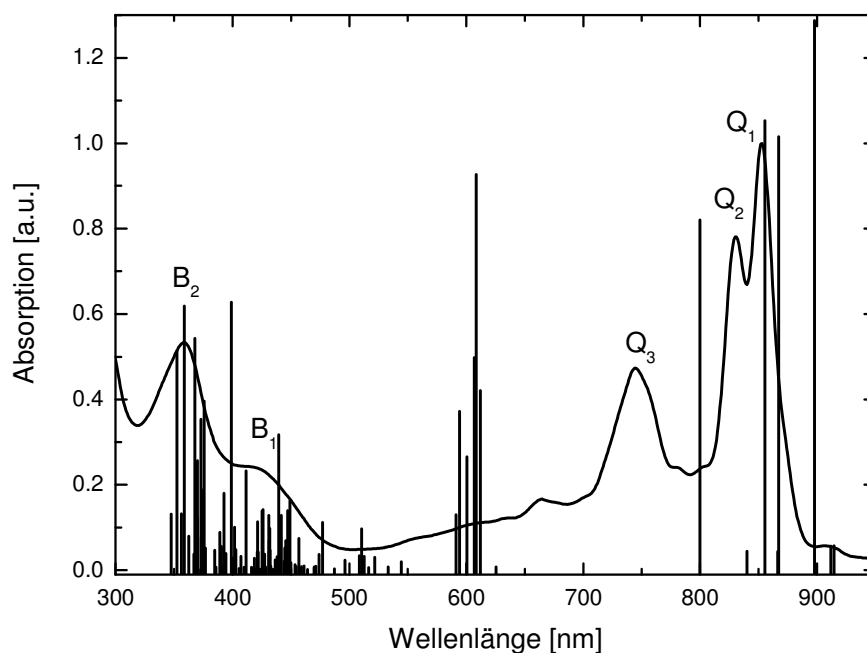


Abb. 51: Gemessenes stationäres Absorptionsspektrum (Linie) im Vergleich zu B-P86 Rechnungen (Striche) von $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$

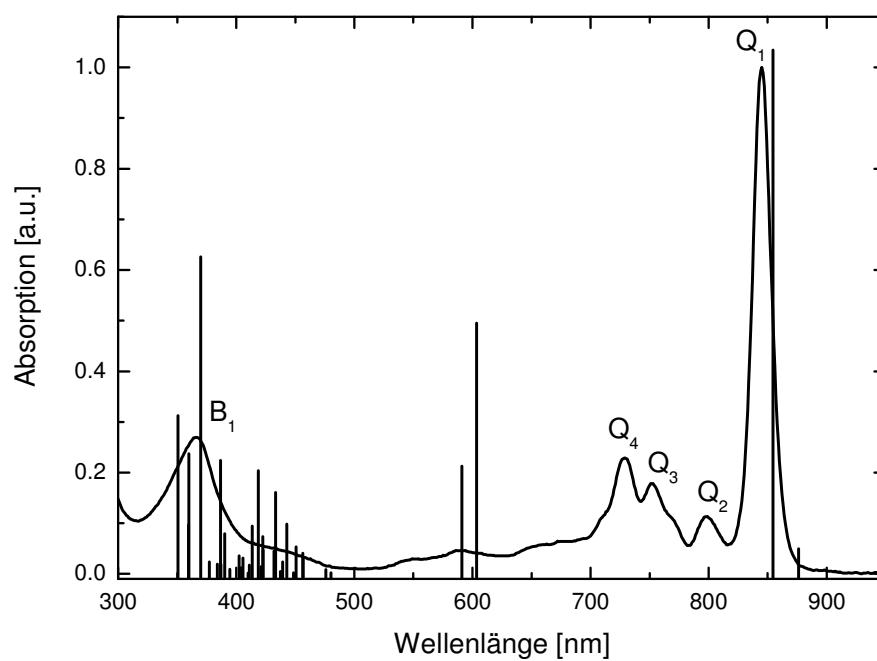


Abb. 52: Gemessenes stationäres Absorptionsspektrum (Linie) im Vergleich zu B-P86 Rechnungen (Striche) ZnPc-ZnPc.

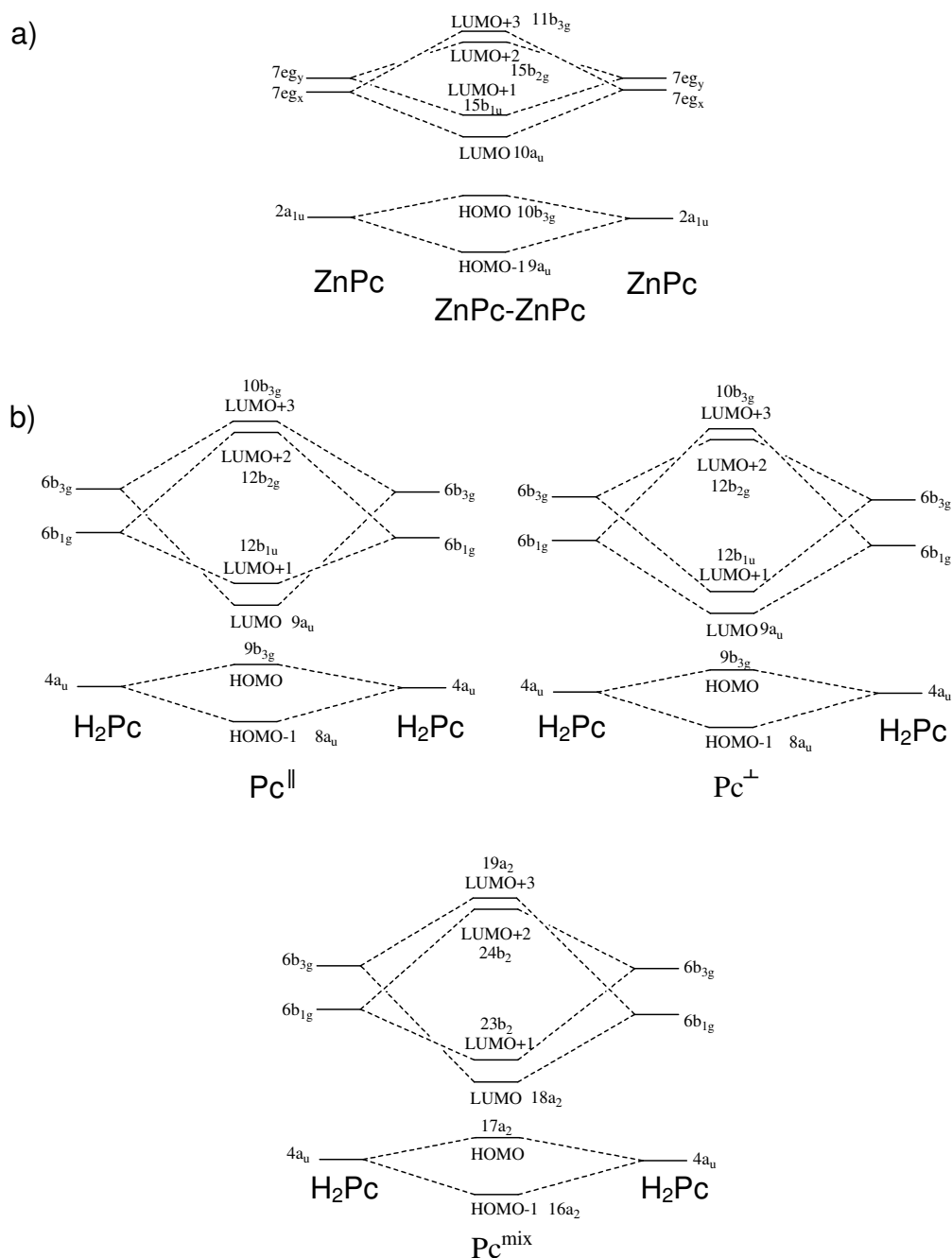


Abb. 53: Qualitatives Molekülorbitaldiagramm für a) ZnPc-ZnPc und b) H₂Pc-H₂Pc (Pc^{II}, Pc[⊥], Pc^{mix}) aus der linearen Kombination der Molekülorbitale der korrespondierenden mononuklearen Pc.

Generell ist die Struktur der Spektren beider annellierter dinuklearer Pc durch die Existenz zusätzlicher Absorptionsbanden viel komplexer als die der mononuklearen Pc (Tab. 1, Tab. 12, Abb. 24, Abb. 51, Abb. 52). Die für die berechneten Übergänge involvierten Orbitale der annellierten dinuklearen Pc sind lineare Kombinationen aus den Orbitalen der mononuklearen Pc. Damit sind die spektralen Hauptbanden der annellierten dinuklearen Pc Übergänge von

den gleichen Orbitalen wie für die Hauptbanden der Monomere (Abb. 53). Betrachtet man z. B. das ZnPc-ZnPc, dessen Maximum der Q₁ Bande bei 854 nm liegt, so entspricht diese Bande einem Übergang vom 10b_{3g} Orbital (HOMO) zum 10a_u Orbital (LUMO). Das 10b_{3g} Orbital ist eine negative lineare Kombination der 2a_{1u}–2a_{1u} Orbitale (HOMO) des ZnPc. Das 10a_u Orbital (LUMO) ist eine negative lineare Kombination der 7e_{gx}–7e_{gx} Orbitale. Zwischen der Q₁ und der B Bande werden aufgrund von theoretischen Ergebnissen zwei Peaks erwartet, wohingegen das gemessene Absorptionsspektrum von ZnPc-ZnPc nur eine schwache Absorption zeigt (Abb. 52). Die berechneten Peaks bei 604 und 591 nm entsprechen dem 9a_u→15b_{2g} (HOMO-1→LUMO+2) bzw. 9a_u→11b_{3g} (HOMO-1→LUMO+3) Übergang (Tab. 13).

Tab. 12: Experimentelle und theoretische Maxima der Absorptionsbanden von H₂Pc-H₂Pc (Pc^{||}, Pc[⊥], Pc^{mix}) und ZnPc-ZnPc in Toluol. Die theoretischen Oszillatorstärken sind in Klammern gegeben. Fehler der experimentell bestimmten Werte: (±0.5)

Molekül		Q ₁ (nm)	Q ₂ (nm)	Q ₃ (nm)	Q ₄ (nm)	Q ₅ (nm)	B ₁ (nm)	B ₂ (nm)
H ₂ Pc- H ₂ Pc	Exp.	853 ^c	830 ^c	745 ^c			420 ^c	358 ^c
	Theorie	897(1.28 ^b) ^{mix}	867(1.01) [⊥] 855(1.05)	800(0.82 ^b) ^{mi} x	-	612(0.42) [⊥] 608(0.92 ^b) ^{mix} 607(0.49) 600 (0.26) [⊥] 594(0.38 ^b) ^{mix} 591(0.13)	442(0.13) , 440(0.32) 431(0.13) [⊥] , 426(0.14) [⊥] 411(0.23) , 401(0.10) [⊥] 399(0.63) , 393(0.18) [⊥]	376(0.39) [⊥] 375(0.19) [⊥] 373(0.35) [⊥] 370(0.12) 370(0.26) [⊥] 368(0.54) 359(0.62) [⊥] 356(0.13) 353(0.51) [⊥] 348(0.13)
ZnPc- ZnPc	Exp.	845	798 ^a	751 ^a	729 ^a	-	366	-
	Theorie	854(1.03)	-	-	-	604(0.50) 591(0.21)	433(0.23), 419(0.20) 387(0.22), 370(0.62) 360(0.24), 350(0.31)	-

^aVibronische Struktur

^bDie berechnete Oszillatorstärke wurde mit dem Faktor 2 multipliziert, um dem statistischen Vorkommen dieses NH-Tautomers in der experimentellen Probe gerecht zu werden.

^cDie Bänder entsprechen der Summe der drei Tautomere.

Im spektralen Bereich der B Banden des ZnPc-ZnPc tragen laut den TD-DFT Berechnungen viele verschiedene Übergänge zur Absorption bei. Die beiden berechneten Peaks mit der größten Oszillatorstärke, welche mit B_1 und B_2 bezeichnet werden, befinden sich bei 419 nm bzw. 370 nm (Tab. 1, Abb. 52). Die berechnete B_1 Bande entspricht einer Anregung vom Orbital $11b_{2g}^{dd}$, welches hauptsächlich in den außenliegenden Benzolringen lokalisiert ist in das $15b_{1u}$ LUMO+1 Orbital^{ee}. Der $6b_{3g} \rightarrow 10a_u$ Übergang ist die Ursache für die B_2 Bande. Hier findet eine elektronische Anregung von dem molekularen $6b_{3g}$ Orbital^{ff}, wobei die Elektronenwolke nur in der Benzolbrücke und den Pyrrolringen lokalisiert ist, in das LUMO $10a_u$ statt (Tab. 13). Da die gleichen Übergänge (oder adäquate Kombinationen dieser) in den mononuklearen und annellierten dinuklearen Pc vorhanden sind, ist die Zuordnung der B_1 - und B_2 -Bande in ZnPc-ZnPc konsistent mit der im ZnPc.

Tab. 13: Mit dem Funktional B-P86 berechneten Zustände, Absorptionswellenlängen (in nm) und zugeordnete Hauptkonfigurationen für die stärksten Übergänge des ZnPc-ZnPc.

Zustand	Bande	Absorptionswellenlänge (nm)	Hauptkonfiguration
$1B_{3u}$	Q_1	854	$10b_{3g} \rightarrow 10a_u$
$2B_{2u}$		604	$9a_u \rightarrow 15b_{2g}$
$2B_{3u}$		591	$9a_u \rightarrow 11b_{3g}$
$8B_{3u}$	B_1	433	$12b_{2g} \rightarrow 15b_{1u}$
$11B_{3u}$	B_1	419	$11b_{2g} \rightarrow 15b_{1u}$
$18B_{3u}$	B_2	370	$6b_{3g} \rightarrow 10a_u$

Das Absorptionsspektrum ist zusammen mit den berechneten Peaks von H_2Pc-H_2Pc in Abb. 52 dargestellt. Dieses Spektrum ist etwas komplizierter, da es aus den Spektren der drei verschiedenen Tautomere besteht (Abb. 50). Dennoch sind, basierend auf den Erfahrungen mit ZnPc-ZnPc, die Übergänge analog zu denen des Monomers. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass das Pc^{mix} durch seine Anordnung zu einer geringeren Symmetrie-Punktgruppe

^{dd} lineare Kombination der $2b_{1u}$ Orbitale des ZnPc

^{ee} $7e_{gy} - 7e_{gy}$ Kombination der $7e_{gy}$ Orbitale des ZnPc

^{ff} negative lineare Kombination der $1a_{1u}$ Orbitale des ZnPc

gehört (C_{2v}) und dadurch mehr spektrale Banden zu erwarten sind, die wegen der höheren Symmetrie bei Pc^\perp and Pc^\parallel (z.B. A_g , B_{2g} and B_{3g} elektronische Zustände) nicht erlaubt sind.

Tab. 14: Mit dem Funktional B-P86 berechneten Zustände, Absorptionswellenlängen (in nm) und zugeordnete Hauptkonfigurationen für die stärksten Übergänge der drei verschiedenen NH-Tautomere des dinuklearen H_2Pc-H_2Pc : Pc^{mix} , Pc^\parallel and Pc^\perp .

Zustand	Bande	Absorptionswellenlänge (nm)	Hauptkonfiguration
Pc^{mix}			
$1A_1$	Q_1	897	$17a_2 \rightarrow 18a_2$
$2A_1$	Q_3	800	$16a_2 \rightarrow 18a_2 /$ $17a_2 \rightarrow 19a_2$
Pc^\parallel			
$1B_{3u}$	Q_2	855	$9b_{3g} \rightarrow 9a_u$
$9B_{3u}$	B_1	440	$9b_{2g} \rightarrow 12b_{1u}$
$14B_{3u}$	B_1	399	$7b_{2g} \rightarrow 12b_{1u}$
Pc^\perp			
$1B_{3u}$	Q_2	867	$9b_{3g} \rightarrow 9a_u$
$20B_{2u}$	B_2	359	$5a_u \rightarrow 12b_{2g} /$ $8b_{1u} \rightarrow 10b_{3g}$

In der Q Banden Region sagen die Rechnungen mittels des Funktional B-P86 drei Peaks voraus, die bei 897 nm, 867 nm und 855 nm liegen (Tab. 14). Sie haben ihren Ursprung in einer HOMO \rightarrow LUMO Anregung des gemischten (Pc^{mix}) bzw. des senkrechten (Pc^\perp) bzw. des parallelen (Pc^\parallel) Tautomers. Die involvierten Orbitale der drei Tautomere sind jeweils Linearkombinationen der $4a_u$ HOMO und $6b_{1g}$ und/oder $6b_{3g}$ LUMO oder LUMO+1 Orbitale des H_2Pc (Abb. 53). Die nächste intensive Absorptionsbande (Q_3) bei 800 nm stammt vom Pc^{mix} . Dieser elektronisch angeregte Zustand mit A_1 Symmetrie ist eine Mischung aus HOMO-1 \rightarrow LUMO und HOMO \rightarrow LUMO+3 Übergängen und ist aus Symmetriegründen für die Tautomere Pc^\perp and Pc^\parallel verboten. Die B-Bande enthält Beiträge einer ganzen Gruppe von elektronischen Übergängen, die im Bereich von 450 nm und 300 nm spektral lokalisiert sind und

zu den beiden Tautomeren Pc^{\parallel} und Pc^{\perp} gehören. Genauer beschrieben sind drei verschiedene Absorptionsgruppen verteilt auf drei intensive Peaks bei 440 nm, 399 nm und 359 nm (Tab. 14). Der B_{3u} Übergang bei 440 nm gehört zu Pc^{\parallel} und beinhaltet Anregungen von einem niedrigen Orbital, einer linearen Kombination der $6b_{2u}$ Monomerorbitale in das LUMO+1. Die Absorption bei 399 nm, welche auch vom Tautomer Pc^{\parallel} stammt, ist hauptsächlich einem Übergang vom b_{2g} Orbital, welches eine lineare Kombination der $5b_{2u}$ Orbitale des Monomers ist, in das LUMO+1 zuzuordnen. Für den Absorptionspeak bei 359 nm sind die $5a_u \rightarrow 12b_{2g}/8b_{1u} \rightarrow 10b_{3g}$ Übergänge des Tautomers Pc^{\perp} verantwortlich.

Vergleichbar zum ZnPc-ZnPc sagt die Theorie für das $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ eine relativ starke Absorptionsbande im Spektralbereich von 600 nm voraus (Tab. 14 und Abb. 51), welche jedoch im gemessenen Absorptionsspektrum nur sehr schwach ausgeprägt ist.

Die experimentell bestimmten und die berechneten Spektren für die annellierte dinukleare Pc sind in guter Übereinstimmung (Abb. 51, Abb. 52). Die B-Banden werden sehr gut beschrieben, wohingegen bei den Q-Banden eine größere Abweichung zu beobachten ist. Die mit den Funktional B-P86 berechneten Q-Banden sind im Vergleich zu den gemessenen Absorptionsspektren bathochrom verschoben. Die berechneten Oszillatorstärken stimmen im Verhältnis von B-Banden zu Q-Banden gut überein. Die berechneten Übergänge im spektralen Bereich um 600 nm werden mit diesen großen Oszillatorstärken für beide annellierte dinukleare Pc experimentell nicht bestätigt.

An dieser Stelle muss auf die unterschiedlichen Bedingungen hingewiesen werden, unter denen die Berechnungen und die experimentellen Untersuchungen der mononuklearen und annellierten dinuklearen Pc erfolgt sind. Die Berechnungen wurden für 0 K durchgeführt, während die Messungen bei Raumtemperatur in Toluol erfolgten. Die TD-DFT Berechnungen berücksichtigten den Lösungsmiteleinfluss nicht. Darüber hinaus wurden die Berechnungen mit einer vereinfachten Strukturformel durchgeführt. Die 2,6-dimethylphenoxy-Gruppen wurden durch Wasserstoffatome ersetzt. Morley *et al.* [45] zeigten mit semiempirischen Rechnungen, dass Außengruppen an Pc einen Einfluss auf die Q-Banden Position haben, wo hingegen die B-Bande weitestgehend unbeeinflusst bleibt. Die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment liegen in einem Bereich von 0.02 bis 0.18 eV und damit im Fehlerintervall der theoretischen Methode.

Ausgehend vom Vergleich der experimentell gewonnen stationären mit den theoretisch berechneten Absorptionsspektren, kann die Zuordnung der elektronischen Parameter zu den einzelnen NH-Tautomeren erfolgen. Diese elektronischen Parameter sind in Tab. 15 zusammengefasst. Über einen Vergleich der DAFS- und Anregungsspektren (Abb. 46, Abb. 47) mit der theoretischen Berechnungen (Abb. 51, Tab. 12, Tab. 14) kann eine Zuordnung der Fluoreszenzbanden und Fluoreszenzlebensdauern vorgenommen werden. Die Bande bei 837 nm wird dem Pc^{\parallel} NH-Tautomer zugeordnet, welches bei $\lambda_{\text{abs}} = 832$ nm absorbiert. Die Fluoreszenzlebensdauer für Pc^{\parallel} beträgt 0.43 ns. Die Bande bei 860 nm wird dem Pc^{\perp} zugeschrieben, dass bei 853 nm absorbiert. Das dritte NH-Tautomer Pc^{mix} mit $\lambda_{\text{abs}} = 864$ nm und $\lambda_{\text{fl}} = 872$ nm hat den geringsten Beitrag zum Absorptions- wie auch zum Fluoreszenzspektrum des $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$. Ausgehend von dieser Zuordnung wurde der Stokes-Shift zwischen Absorptions- und Fluoreszenzbanden von 70, 100 bzw. 110 cm^{-1} für Pc^{\parallel} , Pc^{\perp} und Pc^{mix} bestimmt. Die Fluoreszenzlebensdauer von Pc^{\perp} und Pc^{mix} ist ungefähr doppelt so lang wie von Pc^{\parallel} .

Tab. 15: Elektronische Parameter (Fluoreszenzmaximum $\lambda_{\text{fl}}^{\text{max}}$, Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} , Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , Rotationskorrelationszeit τ_{R} , Anfangsanisotropie r_0) $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ (Pc^{\parallel} , Pc^{\perp} , Pc^{mix}) und ZnPc-ZnPc in Toluol.

Molekül	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{max}}$ (nm) (± 1)	Φ_{fl} (± 0.02)	τ_{fl} (ns) (± 0.02)	τ_{R} (ns) (± 0.1)	r_0 (± 0.05)
Pc^{\parallel}	837	0.02	0.43	0.8 (837 nm)	0.38
Pc^{\perp}	860	0.04	0.81	-	
Pc^{mix}	872	0.02	0.87	-	
ZnPc-ZnPc	852	11	0.76	0.9 (852 nm)	0.40

Ausgehend von den Ergebnissen aus den DAFS- und Anregungsspektrum-Messungen (Abb. 46, Abb. 47) lassen sich weiterhin die Fluoreszenzquantenausbeuten für die einzelnen NH-Tautomere berechnen: 0.02 für das Pc^{\parallel} und Pc^{mix} und 0.04 für Pc^{\perp} (Tab. 15). Die einzelnen Quantenausbeuten und deren Summe sind stark reduziert im Vergleich zu dem analogen Monomer ($\Phi_{\text{fl}} = 0.66$). Diese Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den gemessenen Fluoreszenzlebensdauern aller drei Tautomere, die wesentlich kürzer als die Lebensdauer des H_2Pc sind. Im

Falle von $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ war es nicht möglich die ISC-Quantenausbeute der einzelnen NH-Tautomere zu bestimmen, da die Gesamtausbeute zu klein ist (Abb. 49). Mit der Annahme, dass die NH-Tautomere eine ISC-Quantenausbeute von weniger als 0.03 haben, lässt sich jedoch ein maximal mögliches k_{ISC} bestimmen. Mit der Kenntnis der einzelnen Fluoreszenzlebensdauern und der Quantenausbeuten lassen sich folgend die beiden anderen Raten der einzelnen NH-Tautomeren bestimmen (Tab. 16). Die Ratenkonstanten der Fluoreszenz von Pc^{\parallel} ($0.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) und Pc^{\perp} ($0.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) sind halb so groß wie die des H_2Pc ($1.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$). Im Falle von Pc^{mix} ($2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) ist die Ratenkonstante der Fluoreszenz sogar auf ein Sechstel gefallen. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass der dominierende Deaktivierungsprozess des ersten angeregten Zustandes in den NH-Tautomeren der strahlungslose Übergang ist (Tab. 16).

Die Fluoreszenzquantenausbeute von ZnPc-ZnPc beträgt 0.11, was ein Drittel des Werts von ZnPc ist. Die ISC-Rate nimmt beim ZnPc-ZnPc im Vergleich zum ZnPc zu (5.0×10^8 vs. $1.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$). Die IC-Rate (6×10^8 vs. $0.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) ist mehr als 20mal so groß wie beim Monomer-Analogon. Die natürliche Fluoreszenzrate k_{nfl} beträgt für ZnPc-ZnPc $1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Beim ZnPc-ZnPc dominieren sowohl der spinverbotene als auch der strahlungslose Übergang gegenüber dem strahlenden Übergang.

Tab. 16: ISC-Quantenausbeuten (Φ_{ISC}) und natürliche Fluoreszenzrate (k_{nfl}), ISC-Rate (k_{ISC}), und IC-Rate (k_{IC}) von $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ (Pc^{\parallel} , Pc^{\perp} , Pc^{mix}) und ZnPc-ZnPc in Toluol.

Molekül	Φ_{ISC} (± 0.03)	k_{nfl} (10^8 s^{-1})	k_{ISC} (10^8 s^{-1})	k_{IC} (10^8 s^{-1})
Pc^{\parallel}	<0.03	0.5 (± 0.2)	<0.7 (± 0.7)	23 (9)
Pc^{\perp}	<0.03	0.5 (± 0.2)	<0.4 (± 0.4)	12 (4)
Pc^{mix}	<0.03	0.2 (± 0.1)	<0.3 (± 0.3)	11 (4)
ZnPc-ZnPc	0.40	1.4 (± 0.3)	5.0 (± 0.4)	6 (2)

Die Anfangsanisotropie und Rotationskorrelationszeit der annellierten dinuklearen Pc sind in Tab. 15 angegeben. Die größere Rotationskorrelationszeit der annellierten dinuklearen Pc verglichen mit der des mononuklearen Pc ergibt sich aus der unterschiedlichen Größe der Mo-

leküle. Die reduzierte Symmetrie des ZnPc-ZnPc gegenüber dem analogen Monomer spiegelt sich in der großen Anisotropie (0.4 gegenüber 0.1) wider. Das ZnPc-ZnPc verhält sich wie „ein Molekül“ mit einer reduzierten Symmetrie im Vergleich zu der des analogen Monomers.

Zusammenfassend wurden mittels TD-DFT-Berechnungen für drei verschiedene NH-Tautomere unterschiedliche Molekülorbitale mit verschiedenen Zuständen und Übergängen zugeordnet, die zur Q Bandenabsorption des H₂Pc-H₂Pc beitragen. Diese Berechnungen stützen die Hypothese, dass drei Tautomere des H₂Pc-H₂Pc existieren, die ein unterschiedliches spektrales Verhalten haben. Mithilfe der in dieser Arbeit verwendeten optisch-spektroskopischen Methoden ist es gelungen, diese Tautomere experimentell zu unterscheiden und zu charakterisieren.

3.4.6 Molekülmechanische Berechnungen

Mit dem Programm Molecular Studio[®] 3.2 wurden optimierte Strukturen des H₂Pc-H₂Pc berechnet. In Abb. 54 ist die mit dem Modul DMOL³ berechnete Struktur im Vakuum von H₂Pc-H₂Pc dargestellt. Alle bestimmten Abstände sind Mittenentfernungen. Die molekülmechanischen Berechnungen haben einen Abstand der beiden Pc-Makrozyklen von 12 ± 1 Å ergeben. Das ganze Molekül weist samt Außengruppen eine Größe von 33 ± 1 Å in Richtung der Bindungsachse der beiden Pc und 22 ± 1 Å senkrecht dazu auf.

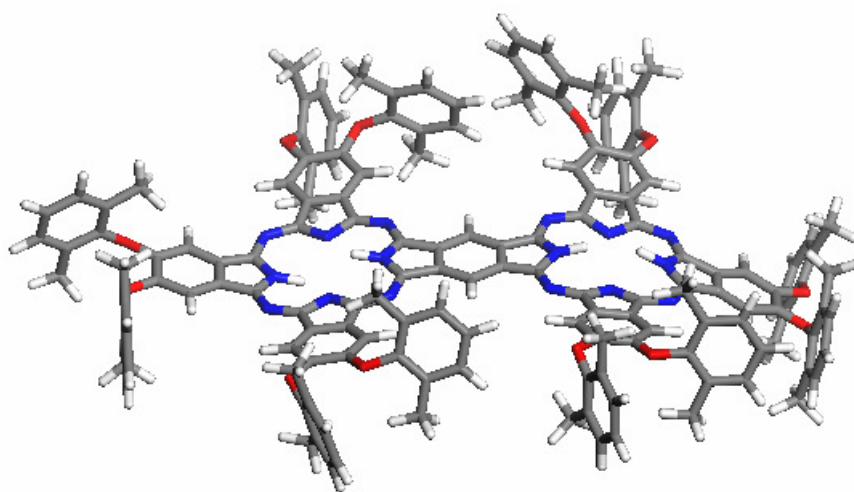


Abb. 54: Mit dem Modul DMOL³ berechnete Struktur von H₂Pc-H₂Pc

In Abb. 54 ist zu erkennen, dass die großen Substituenten das makrozyklische System des Moleküls „verbiegen“, so dass kein planares π -System mehr vorliegt. Diese Deformation des

Makrozyklus kann bei Tetrapyrrolen zu einer Reduktion der Triplettquantenausbeute im Vergleich zu nicht deformierten Systemen führen [178]. Es wurde für alle NH-Tautomere des $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ keine Besetzung des Triplettzustandes festgestellt (Tab. 16). Das H_2Pc besitzt eine Triplettquantenausbeute von 0.20. Eine Ursache für diese Reduktion der Triplettquantenausbeute des $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ gegenüber dem H_2Pc könnte neben dem kleineren energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO (energy gap law) [9,71,75,83] auch die Deformation des Makrozyklus sein.

Durch die fast identische Struktur beider annellierter dinuklearer Pc wurden für das ZnPc-ZnPc die gleichen Abstände im Molekül und die gleiche Größe des Moleküls bestimmt. Auch hier berechnet die Software eine Deformation des Moleküls. Die Triplettquantenausbeute beträgt zwar 0.40 für das ZnPc-ZnPc , das ist jedoch eine Reduktion von 0.16 gegenüber dem ZnPc . Die Gründe könnten die gleichen wie beim $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ sein.

3.5 Anellierte trinukleare Phthalocyanine

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den anellierten trinuklearen rechtwinkligen metallfreien Pc (RTH_2) und dessen Zn(II)-Komplex ($RTZn$) und die linearen metallfreien Pc (LTH_2) und dessen Zn(II)-Komplex ($LTZn$) dargestellt. Die Messungen an den anellierten trinuklearen Pc konnten nicht so detailliert durchgeführt werden, wie im Fall der mononuklearen und dinuklearen Pc war, da der spektrale Bereich der anellierten trinuklearen Pc an und über die Detektionsgrenzen der vorhandenen Messanlagen gestoßen ist. Die anellierten trinuklearen Pc wurden für die spektroskopischen Untersuchungen im Lösungsmittel Toluol gelöst. Die Extinktionskoeffizienten sind in THF bestimmt worden. Während der spektroskopischen Untersuchung stellte sich heraus, dass die anellierten trinuklearen Pc photostabil und über Tage hinweg in Lösung chemisch stabil sind.

3.5.1 1H -NMR-Untersuchungen

Die 1H -NMR-Messungen wurden von S. Makarov durchgeführt. Die Spektren der metallfreien anellierten trinuklearen Pc befinden sich in Anhang A. Sie zeigen deutlich, dass die weltweit erste Synthese von anellierten linearen und rechtwinkligen trinuklearen Pc gelungen ist [9,10].

Die molekularen Ionen der Trimere wurden eindeutig durch die ESI-MS Methode identifiziert, jedoch war es nicht möglich zwischen den rechtwinkligen und linearen isomeren trinuklearen Pc mithilfe der Massenspektroskopie zu unterscheiden. Der Unterschied zwischen den linearen und rechtwinkligen trinuklearen Pc wird aber im 1H -NMR Spektrum deutlich. Hier helfen die Pc-Ringströme die Spektren der verschiedenen anellierten Pc durch die unterschiedliche Abschirmung der Protonen durch die benachbarten Pc Fragmente zu differenzieren. Abb. 62. im Anhang zeigt das 1H NMR Spektrum des LTH_2 und Abb. 63 im Anhang A das Spektrum des RTH_2 in $CDCl_3$ bei Raumtemperatur. Details der Untersuchungen befinden sich in [9,10].

3.5.2 Grundzustandsabsorption

Die stationären Absorptionsspektren von RTH_2 und LTH_2 bzw. $RTZn$ und $LTZn$ sind in Abb. 55 bzw. Abb. 56 gezeigt. Die Positionen der intensivsten Absorptionsbanden sind in Tab. 17 zusammengefasst.

Tab. 17: Maxima der stärksten Absorptionsbanden von RTH₂, LTH₂, RTZn und LTZn in Toluol.

Molekül	Q ₁ (nm) (±0.5)	Q ₂ (nm) (±0.5)	Q ₃ (nm) (±0.5)	Q ₄ (nm) (±0.5)	Q ₅ (nm) (±0.5)	B (nm) (±0.5)
RTH ₂	905.0	860.0	802.0	734.0	-	362.0
LTH ₂	944.0	-	887.0	833.0	760.0	362.0
RTZn	897.0	856.0	791.0	725.0	-	375.0
LTZn	947.0	-	888.0	834.0	754.0	376.0, 322.0

Die spektralen Änderungen ausgehend vom mononuklearen über das dinukleare hin zum rechtwinkligen und dann zum linearen trinuklearen Pc sind für die metallfreien und die Zink(II)-Komplexe ähnlich. Mit Vergrößerung des Makrozyklus verschiebt sich die intensivste Absorptionsbande immer weiter in den nahen infraroten Spektralbereich und gleichzeitig erhöht sich der Extinktionskoeffizient (Tab. 18).

Tab. 18: Extinktionskoeffizienten von RTH₂, LTH₂, RTZn und LTZn in THF.

Molekül	$\epsilon(\lambda)$ ($10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
RTH ₂	2,88 (907 nm)
LTH ₂	4,00 (944 nm)
RTZn	3,64 (894 nm)
LTZn	6,80 (942 nm)

Die Spektren der rechtwinkligen annellierten trinuklearen Pc sind insgesamt komplexer als die der linearen. Das Spektrum des RTH₂ ähnelt dem des RTZn. Der Einfluss der Zentralatome ist hier nur noch gering. Die Q-Banden, die zwischen den jeweiligen annellierten linearen

trinuklearen und dinuklearen Pc liegen, zeigen, dass die rechtwinklige Anellierung des dritten Pc geringeren Einfluss auf die Orbitale hat als es bei den linearen Trimeren der Fall ist.

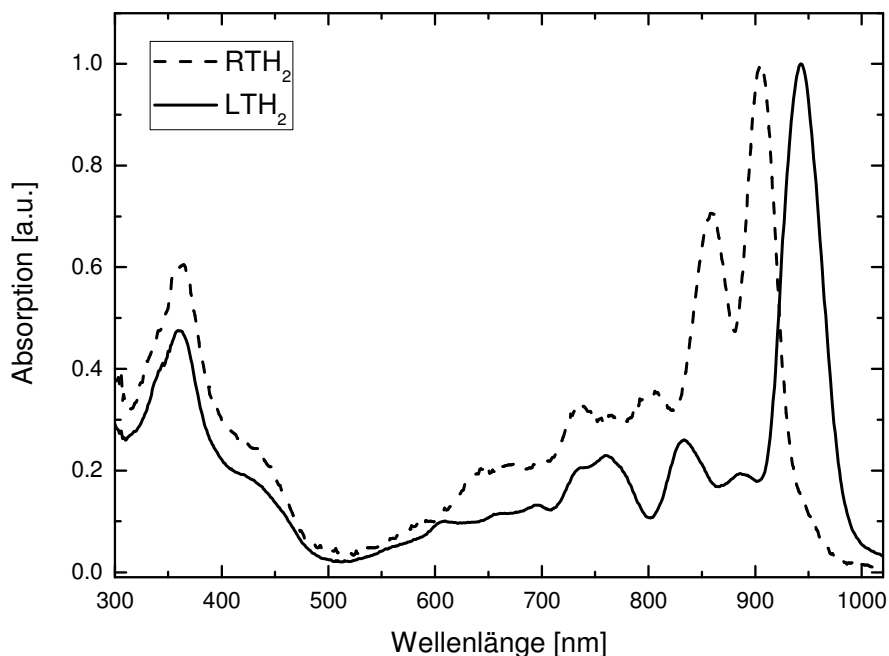


Abb. 55: Stationäres Absorptionsspektrum des RTH_2 (gestrichelt) und LTH_2 (durchgezogen) in Toluol.

Im Gegensatz zum ZnPc-ZnPc und dem LTZn mit D_{2h} Symmetrie hat das RTZn eine C_{2v} Symmetrie und die intensivste Absorptionsbande spaltet in zwei Banden mit ähnlicher Intensität auf. Ihre maximale Extinktion ist kleiner als die des LTZn (Tab. 18). Durch die geringere Symmetrie (C_{2v}) sind mehr Übergänge im RTZn erlaubt als in dem LTZn oder dem ZnPc-ZnPc . C_{2v} wäre die Symmetrie bei einer idealen flachen Struktur des Moleküls. Die reale Symmetrie ist durch die sterische Hinderung der Substituenten möglicherweise noch geringer (Abb. 61). Beim RTH_2 ist diese Aufspaltung in zwei Absorptionsbanden ebenfalls zu beobachten. Beim LTH_2 ist im Gegensatz zu H_2Pc und $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ nur noch eine intensive Absorptionsbande zu beobachten, die jedoch viele verschiedene Banden in sich vereinigt. Bei allen annellierten trinuklearen Pc ist die Position der Soret-Bande nicht signifikant verändert im Vergleich zu den mononuklearen oder dinuklearen Pc. Das zeigt einen geringen Einfluss der Ausdehnung des π -Elektronensystems auf die höher angeregten Zustände. Die Intensität der Soret-Banden steigt mit der molekularen Größe an, wobei sie nicht proportional zur Anzahl der Pc, sondern eher zu der Anzahl der Benzolringe ist.

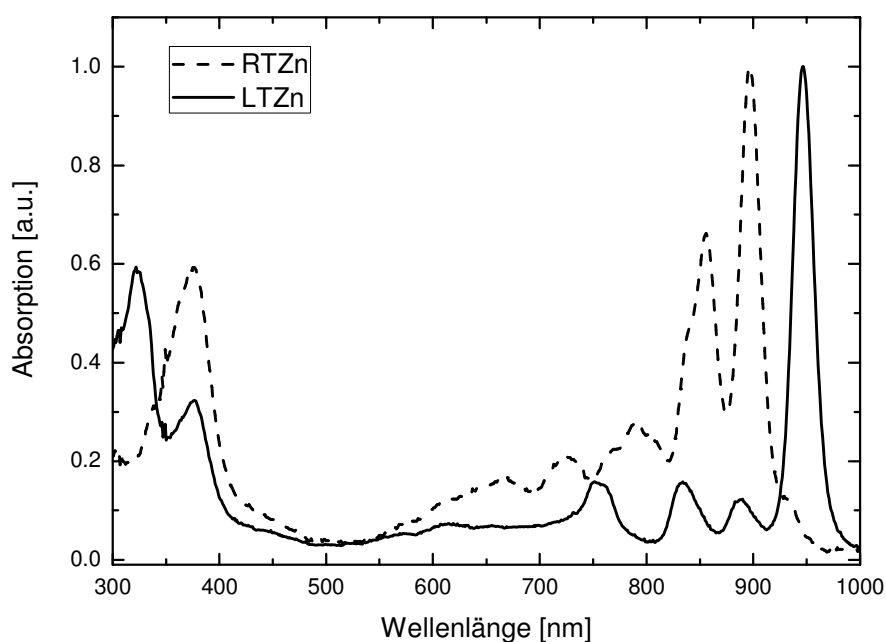


Abb. 56: Stationäres Absorptionsspektrum des RTZn (gestrichelt) und LTZn (durchgezogen) in Toluol.

Für ein besseres Verständnis der beobachteten Spektren wurden semiempirische Molekülorbital-Rechnungen (ZINDO/s) für RTZn und LTZn ohne Substituenten von S. Makarov durchgeführt [10]. Die orbitalen Diagramme und berechneten Spektren sind in Abb. 66 bzw. Abb. 67 im Anhang D gezeigt. Die Formen der Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Absorptionsspektren (Abb. 55, Abb. 56), obwohl die Übergangsenergien für beide Moleküle um ca. 10% kleiner bestimmt wurden. Die gemessene Aufspaltung der Q-Bande für das RTZn wurde berechnet und kann mit einem vereinfachten Orbitalmodell erklärt werden (Abb. 66, Anhang D). Wie in *Abschnitt 3.2* beschrieben wurde, ist die Q-Bande des Pc im Wesentlichen ein HOMO-LUMO Übergang. Die Orbitale der annellierten dinuklearen Pc können über eine lineare Kombination von Orbitalen zweier Monomere beschrieben werden (*Abschnitt 3.4.5*). Die Aufspaltung der jeweiligen Energieniveaus reduziert den Abstand zwischen dem HOMO und dem LUMO. Dieser Effekt wird durch die Ankopplung eines dritten Pc-Makrozyklus noch gesteigert. Während die HOMO-Aufspaltung für das RTZn und das LTZn ähnlich ist, unterscheidet sich deren LUMO-Aufspaltung. Sie ist im LTZn stärker als im RTZn. Darüber hinaus haben die zwei niedrigsten unbesetzten Orbitale des RTZn fast gleiche Energien (Abb. 66). Das ist die Ursache für die im Absorptionsspektrum beobachtete Aufspaltung der Q-Bande des RTZn (Abb. 56). Vergleichbare Ergebnisse zeigten Messungen an Pc, an die entweder benachbarte oder gegenüberliegende Benzolringe annelliert wurden

[179,180] . Diese Beobachtungen können mit der Orthogonalität der Pc LUMO (E_{gx} und E_{gy}) erklärt werden. Im Falle der rechtwinkligen Anellierung interagieren diese LUMO wenig mit den Orbitalen des annellierten Fragments (Pc Makrozyklus), was in einer kleinen Aufspaltung resultiert. Bei der linearen Anellierung entlang der x-Achse gibt es eine starke Wechselwirkung des E_{gx} LUMO mit beiden Fragmenten. Die Folge ist eine starke bathochrome Verschiebung der Q Bande. Hingegen das Pc-HOMO (A_{1u}) besitzt eine Symmetrie bezüglich allen vier C_2 -Achsen (Abschnitt 2.1.2) durch die Ebene des Pc. Dadurch ist seine Wechselwirkung mit Orbitalen von zusätzlichen Pc-Makrozyklen ähnlich für die rechtwinklige oder lineare Anellierung und die HOMO-Aufspaltung in RTZn und LTZN ist ähnlich. Diese zusätzlichen Pc-Makrozyklen führen zu einer Aufspaltung oder Destabilisierung [179] der jeweiligen Energieniveaus. Jedes annellierte trinukleare Pc hat ein besetztes und zwei unbesetzte Orbitale mit Energien, die ähnlich den HOMO und LUMO des ZnPc sind. Diese Orbitale liegen in den peripheren Pc-Makrozyklen.

3.5.3 Fluoreszenz

Die Fluoreszenzspektren der linearen und rechtwinkligen annellierten trinuklearen Pc sind in Abb. 57 und Abb. 58 dargestellt. Das Maximum der stationären Fluoreszenz liegt für das RTH_2 bei 914 nm hingegen bei RTZn bei 902 nm. Die Fluoreszenzmaxima sind analog zu den Absorptionsmaxima der linearen annellierten trinuklearen Pc bathochrom im Vergleich zu den mononuklearen und dinuklearen Pc verschoben: 951 nm für das LTZn und 956 nm für das LTH_2 . Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen für alle Moleküle unterhalb der Auflösungsgrenze des Messaufbaus (0.02). Da mit der ps-TAS aufgrund fehlenden Weißlichts im Bereich von über 900 nm nicht gemessen werden konnte, wurden zeitaufgelöste Singulett-sauerstoffmessungen^{gg} vorgenommen. Diese zeigten keine Entstehung von Singulett-sauerstoff. Vermutlich liegt aber der Triplett-Zustand der Trimere energetisch zu niedrig, um Singulett-sauerstoff generieren zu können. Somit lässt sich nicht mit letzter Sicherheit sagen, ob eine Besetzung des Triplett-Zustands stattfindet. Die Fluoreszenzlebensdauer wurde mit 0.56 ns für das RTZn und 0.60 ns für das H_2 -Analogon bestimmt. Für die linearen annellierten trinuklearen Pc sind die Werte mit 0.35 ns für das LTZn und 0.40 ns für das LTH_2 noch etwas kleiner.

^{gg} Der Aufbau ist in [181] Spiller, W.; Kliesch, H.; Wöhrle, D.; Hackbarth, S.; Röder, B. und Schnurpfeil, G. (1998): Singlet Oxygen Quantum Yields of Different Photosensitizers in Polar Solvents and Micellar Solutions, J. Porphyrins Phthalocyanines (Band 2), Seite 145-158 beschrieben

Tab. 19: Elektronische Parameter (Fluoreszenzmaximum λ_{fl}^{max} , Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} , Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , Singulett-Sauerstoffquantenausbeute Φ_{Δ}) für RTH₂, LTH₂, RTZn und LTZn Toluol.

Molekül	λ_{fl}^{max} (nm) (± 1)	Φ_{fl} (± 0.02)	τ_{fl} (ns) (± 0.02)	Φ_{Δ} (± 0.44)
RTH ₂	914	<0.02	0.60	<0.04
LTH ₂	956	<0.02	0.40	<0.04
RTZn	902	<0.02	0.56	<0.04
LTZn	951	<0.02	0.35	<0.04

Die Reduktion der Fluoreszenzquantenausbeute und Fluoreszenzlebensdauer des ersten angeregten Zustands stimmen ebenfalls überein. Die Abnahme des energetischen Abstands zwischen dem HOMO und LUMO sowie eine größere Anzahl vibronischer Niveaus führt zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit von nichtstrahlenden Übergängen (energy gap law) [9,71,75,83]. Der Schweratomeffekt [170] trägt wenig zu den elektronischen Eigenschaften der annellierten trinuklearen Pc bei, da die Wahrscheinlichkeit für nichtstrahlende größer als für strahlende Übergänge wird. Der Unterschied in der Fluoreszenzlebensdauer und Fluoreszenzquantenausbeute ist nur noch gering.

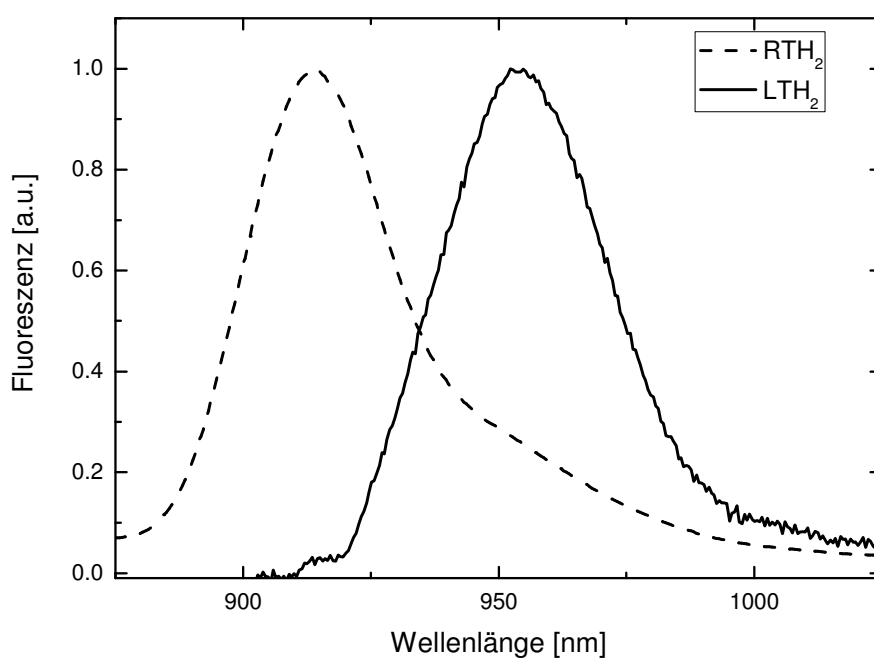


Abb. 57: Stationäre Fluoreszenzspektren des RTH₂ (gestrichelt) LTH₂ (durchgezogen) in Toluol (Anregungswellenlänge 740 nm).

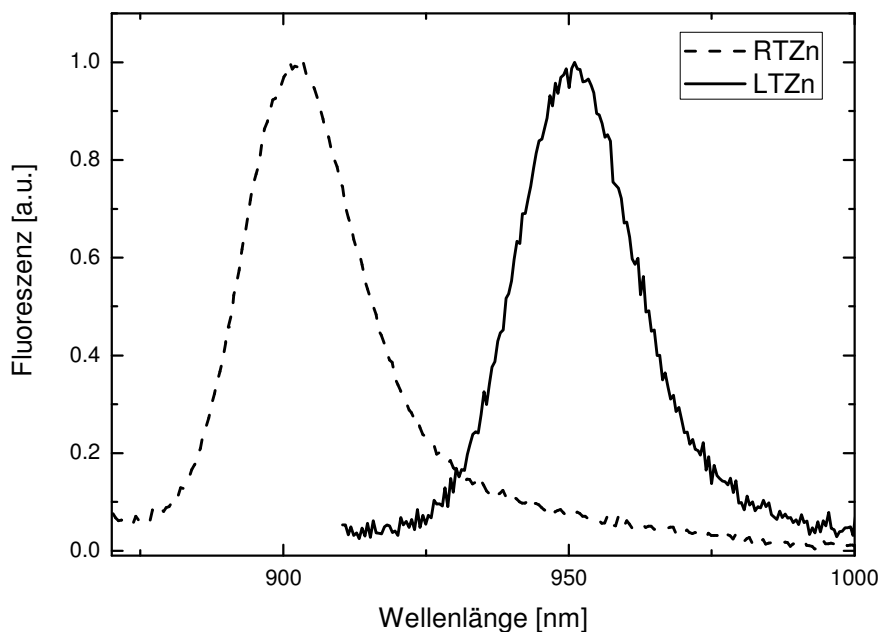


Abb. 58: Stationäre Fluoreszenzspektren des RTZn (gestrichelt) LTZn (durchgezogen) in Toluol (Anregungswellenlänge 740 nm).

Bei einem Vergleich der Fluoreszenzspektren des metallfreien annellierten Pc und deren Zn(II)-Komplexe fällt auf, dass die Fluoreszenzbanden der metallfreien spektral breiter sind. Da bei den Untersuchungen der metallfreien annellierten dinuklearen Pc drei verschiedene

NH-Tautomere nachgewiesen werden konnten (*Abschnitt 3.4*), liegt der Schluss nahe, dass auch bei den metallfreien annellierten trinuklearen Pc NH-Tautomere vorliegen.

Sowohl die DAFS-Technik als auch die ps-TAS-Technik war für die annellierten trinuklearen Pc nicht anwendbar. Für DAFS waren die Fluoreszenzquantenausbeuten zu klein und der vorhandene MCP-PMT im Bereich der Fluoreszenzwellenlänge nicht empfindlich genug. Für die ps-TAS-Technik fehlte das kontinuierliche Weißlicht im infraroten Spektralbereich. Es war jedoch möglich Fluoreszenzspektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufzunehmen. In Abb. 59 wird die stationäre Fluoreszenz von LTH₂ bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen gezeigt. Mit Veränderung der Wellenlänge des Anregungslichts variiert nicht nur die Intensität der Fluoreszenzbande sondern auch deren spektrale Lage deutlich. Zusammen mit den Ergebnissen von H₂Pc-H₂Pc ist diese Beobachtung als Hinweis auf die Existenz von NH-Tautomeren zu werten. Im Fall der annellierten trinuklearen Pc müssten theoretisch eine größere Zahl von verschiedenen NH-Tautomeren existieren als im Fall des H₂Pc-H₂Pc.

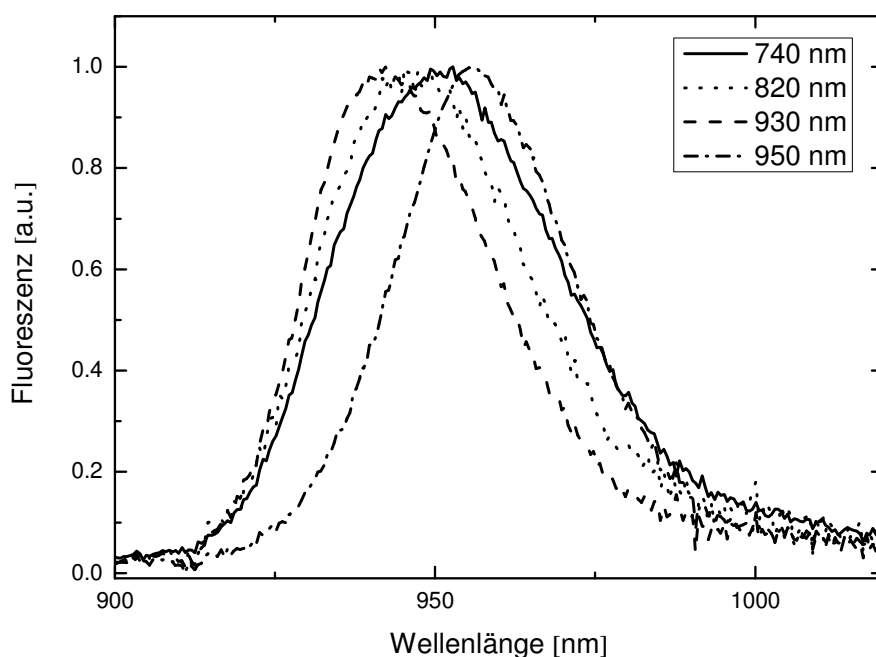


Abb. 59: Normierte stationäre Fluoreszenzspektren von LTH₂ bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen in Toluol.

3.5.4 Molekülmechanische Berechnungen

Mit dem Programm Molecular Studio[®] 3.2 wurden optimierte Strukturen der LTH₂ und RTH₂ berechnet. In Abb. 60 ist die mit dem Modul DMOL³ berechnete Struktur im Vakuum von LTH₂ und in Abb. 61 die Struktur von RTH₂ dargestellt. Alle berechneten Abstände sind Mit-tenentfernungen. Die molekülmechanischen Berechnungen ergaben einen Abstand der nächs-ten Nachbar-Pc in beiden annellierten trinuklearen Pc von 12±1 Å. Der Abstand der beiden äußeren Pc-Makrozyklen im LTH₂ beträgt 21±1 Å. Das gesamte Molekül samt Außengruppen hat eine Ausdehnung von 44±1 Å in Richtung der Bindungsachse der Pc und 22 ±1 Å in der Richtung senkrecht dazu.

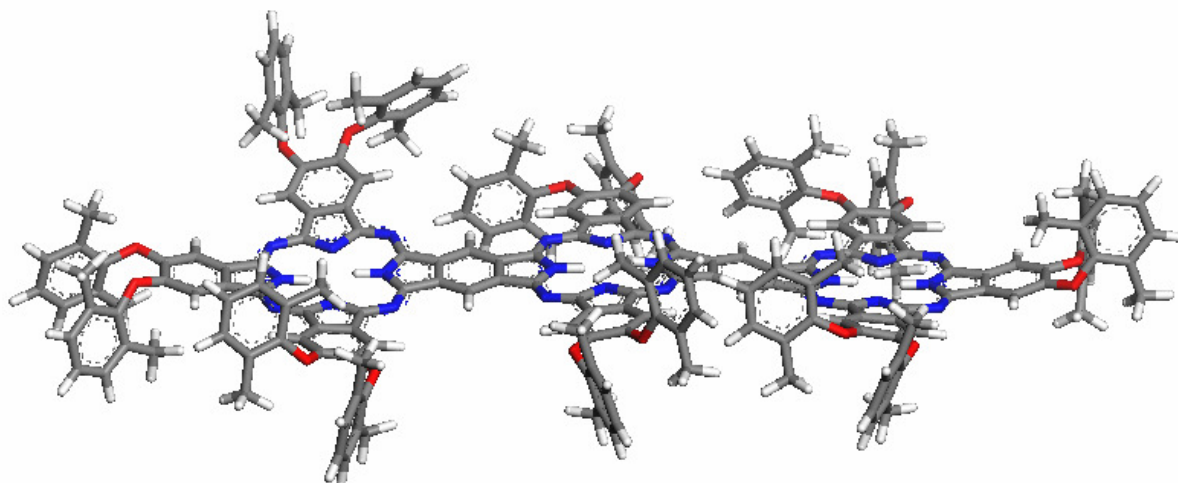


Abb. 60: Mit dem Modul DMOL³ optimierte Struktur von LTH₂.

Im RTH₂ weisen die beiden äußeren Pc-Makrozyklen laut Berechnungen einen Abstand von 17±1 Å. Das ganze Molekül samt Außengruppen ist 30±1 Å in beiden Richtungen der Verbindungsachsen des mittleren Pc-Makrozyklus mit dem äußeren Pc-Makrozyklus.

In Abb. 60 und Abb. 61 ist zu sehen, dass die großen Substituenten das makrozyklische System „verbiegen“. Damit liegt wie bei den annellierten dinuklearen Pc kein planares π -Elektronensystem in den Trimeren mehr vor. Dies könnte wie bei den annellierten dinuklearen Pc zu einer Reduktion der Triplettquantenausbeute im Vergleich zu undeformierten Systemen führen^{hh} [178]. Für beide annellierten trinuklearen Pc wurde keine Singulett-sauerstoffgenerierung festgestellt.

^{hh} siehe Abschnitt 3.4.6

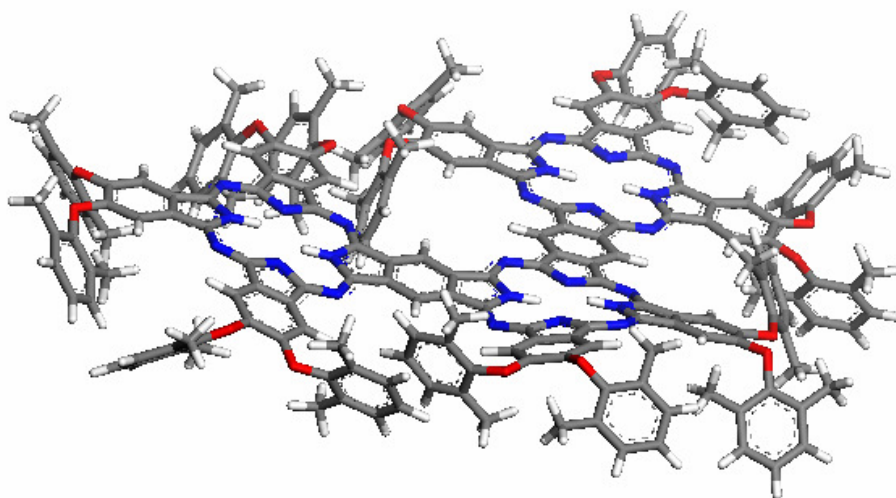


Abb. 61: Mit dem Modul DMOL³ optimierte Struktur von RTH₂.

Die Substituenten der beiden äußeren Pc-Makrozyklen des RTH₂ können sich laut der berechneten Struktur auch nahe der Makrozyklen des jeweils anderen Pc befinden. Die molekülmechanischen Rechnungen ergeben im Mittel einen Abstand von 4 ± 1 Å zwischen den Außengruppen des einen Pc und dem Makrozyklus des anderen Pc. Die auftretenden elektronischen Wechselwirkungen können anhand von Peaks in den ¹H-NMR-Spektren von RTH₂ beobachtet werden. Diese Peaks treten beim LTH₂ nicht auf [10] .

Durch die fast identische Struktur von LTH₂ und LTZn bzw. RTH₂ und RTZn wurden für die Zn(II)-Komplexe die gleichen Abstände im Molekül bestimmt wie bei den metallfreien Analoga. Auch hier berechnet die Software eine Deformation des Moleküls durch die großen Substituenten.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften von annellierten dinuklearen und trinuklearen Pc untersucht. Die Pc-Makrozyklen der annellierten dinuklearen Pc teilen dabei einen Benzolring bzw. die trinuklearen zwei Benzolringe. Diese Untersuchungen wurden im Vergleich mit mononuklearen Pc und durch eine Einfachbindung kovalent verknüpfte dimere Pc durchgeführt. Ein bestehender TCSPC-Aufbau wurde modifiziert und erweitert, um die erforderlichen Messungen durchführen zu können. Dadurch war es möglich, die Methode der DAFS einzusetzen.

Die experimentellen Daten für die mononuklearen und annellierten dinuklearen Pc wurden mit Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen – die von Inés Corral und Leticia Gonz  les (FU Berlin) durchgeführt wurden – verglichen und diskutiert.

4.1.1 Mononukleare und einfach kovalent verknüpfte dimere Phthalocyanine

Die elektronischen Eigenschaften der mononuklearen Pc (ZnPc und H₂Pc) wurden unter Nutzung stationärer und zeitaufgelöster Absorptions- und Fluoreszenzmethoden detailliert untersucht sowie mittels TD-DFT-Rechnungen modelliert. Die Rechnungen zeigen eine hypsochrome Verschiebung der theoretischen Spektren im Vergleich zu den experimentell bestimmten. Die relativen energetischen Positionen der Banden stimmen sowohl im B- als auch im Q-Banden Bereich gut überein. Die Rechnungen ergaben im Bereich der B-Banden größere Oszillatorstärken als in den Q-Banden. Ein umgekehrtes, für Pc typisches, Bild wurde im Experiment beobachtet. Als Ursache der Unterschiede zwischen experimentellen Ergebnissen und den theoretischen Rechnungen sind die unterschiedlichen Bedingungen unter denen das Experiment ablief und die für die Rechnungen vorausgesetzt wurden, anzuführen. Die theoretischen Berechnungen konnten nur unter Vakuum, bei 0 K und mit Wasserstoff anstatt der 2,6-dimethylphenoxy-Gruppen durchgeführt werden.

In den stationären Absorptionsspektren der einfach kovalent verknüpfte dimeren Pc (DH₂ und DZn) wurden keine wesentliche bathochrome Verschiebung der Q-Banden beobachtet. Damit kann eine Ausdehnung des π -Elektronensystems über beide Pc ausgeschlossen werden. Im Fall des DZn kann darüber hinaus eine exzitronische Wechselwirkung der Pc mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Die spektralen Veränderungen gegenüber dem

mononuklearen ZnPc lassen sich eher durch das Verhalten eines unsymmetrisch substituierten mononuklearen Pc erklären. Deutlich komplizierter ist der Fall des DH₂. Hier treten bei sinkender Temperatur im Lösungsmittel MTHF mehrere Effekte parallel auf, die es unmöglich machen, mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmöglichkeiten, eine quantitative Analyse durchzuführen. Die Beobachtungen können mit Aggregation von zwei oder mehr DH₂ und mit exzitonischer Wechselwirkungen zwischen den Pc im dimeren Pc erklärt werden. Andererseits lassen sich die Untersuchungsergebnisse bei tiefen Temperaturen auch mit der Existenz unterschiedlicher NH-Tautomere erklären.

4.1.2 Anellierte dinukleare Phthalocyanine

Die Expansion des π -Elektronensystems in beiden anellierten dinuklearen Pc (ZnPc-ZnPc, H₂Pc-H₂Pc) zeigt sich eindeutig anhand der starken bathochromen Verschiebung (ca. 150 nm) der Q-Banden im Vergleich zu den mononuklearen Pc und den einfach kovalent verknüpften dimeren Pc. Das ZnPc-ZnPc absorbiert im Lösungsmittel Toluol im nahen infraroten Spektralbereich im Maximum bei 845 nm mit einer Extinktion von $\epsilon = 4,80 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Das metallfreie H₂Pc-H₂Pc absorbiert in Toluol mit fast gleicher Extinktion bei 830 nm ($\epsilon = 1,30 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 853 nm ($\epsilon = 1,65 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Beide anellierten dinuklearen Pc sind in Lösung und unter Lichteinstrahlung über Tage hinweg chemisch stabil.

Darüber hinaus weist das H₂Pc-H₂Pc eine Abhängigkeit der spektralen Verteilung der stationären Fluoreszenz von der Anregungswellenlänge auf. Mit zeitaufgelösten Messungen wurden drei verschiedene Fluoreszenzlebensdauern für das H₂Pc-H₂Pc bestimmt. Für das ZnPc-ZnPc wurden weder eine spektrale Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Anregungswellenlänge, noch mehrere Fluoreszenzlebensdauern beobachtet.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Arbeitshypothese aufgestellt in der die Existenz von drei verschiedenen NH-Tautomeren des H₂Pc-H₂Pc angenommen wurde. Diese Hypothese konnte mittels TD-DFT-Rechnungen verifiziert werden. Die Berechnungen ergaben korrespondierend zu den experimentellen Ergebnissen für H₂Pc-H₂Pc drei verschiedene NH-Tautomere mit unterschiedlichen Molekülorbitalen, elektronischen Zuständen und Übergängen. Die drei Tautomere wurden im folgenden Pc^{||}, bei dem die Wasserstoffatome parallel zur Verbindungsachse der Pc-Makrozyklen sind, Pc[⊥], bei dem sie senkrecht dazu stehen und Pc^{mix}, in dem jeweils ein Wasserstoffatompaar senkrecht und eines parallel zur Verbindungs-

achse steht, genannt. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ergaben die Berechnungen nur eine mögliche Spezies für das ZnPc-ZnPc.

Ein Vergleich der experimentellen mit den berechneten Absorptionsspektren ermöglichte eine Zuordnung der gemessenen Absorptionsbanden zu den einzelnen NH-Tautomeren. Über einen Vergleich der DAFS- und Anregungsspektren mit den theoretischen Daten wurde eine Zuordnung der Fluoreszenzbanden und -lebensdauern vorgenommen. Die gemessene Fluoreszenzbande bei 837 nm wird dem Pc^{\parallel} NH-Tautomer zugeordnet, welches bei $\lambda_{\text{abs}} = 832$ nm absorbiert. Die Fluoreszenzbande bei 860 nm wird dem Pc^{\perp} zugeschrieben, das bei 853 nm absorbiert. Das dritte NH-Tautomer Pc^{mix} mit $\lambda_{\text{abs}} = 864$ nm und $\lambda_{\text{fl}} = 872$ nm hat den geringsten Beitrag zum Absorptions- wie auch zum Fluoreszenzspektrum des metallfreien annellierten dimeren Pc. Ausgehend von dieser Zuordnung der experimentellen zu den theoretischen Ergebnissen wurden weitere elektronische Parameter, wie die Fluoreszenzquantenausbeute und -lebensdauer der einzelnen NH-Tautomere experimentell bestimmt.

Durch den kombinierten Einsatz von optisch-spektroskopischen Methoden und modernen theoretischen Verfahren der Quantenchemie ist es im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen, die NH-Tautomere von annellierten metallfreien dinuklearen Pc experimentell aufzulösen und eine eindeutige Zuordnung der elektronischen Eigenschaften zu den einzelnen Tautomeren vorzunehmen. Damit konnte in dieser Arbeit zum ersten Mal die NH-Tautomerie für Phthalocyanine unter Nutzung optischer Methoden bei Raumtemperatur nachgewiesen werden [119].

4.1.3 Anellierte trinukleare Phthalocyanine

Von S. Makarov wurden erstmals annellierte trinukleare Pc, deren benachbarte Pc-Makrozyklen sich jeweils einen Benzolring teilen, synthetisiert. Diese annellierten trinuklearen Pc lagen sowohl metallfrei als auch als Zn(II)-Komplex vor. Bei der Synthese entstanden rechtwinklige (RTH_2 und RTZn) und lineare (LTH_2 und LTZn) annellierte trinuklearen Pc. Die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden in der vorliegenden Arbeit erstmals bestimmt. Die stationären Absorptionsspektren zeigen eine weitere Verschiebung der energieärmsten Absorptionsbande in den nahen infraroten Spektralbereich und eine gleichzeitige Erhöhung des Extinktionskoeffizienten im Vergleich zu den annellierten dinuklearen Pc. Im Lösungsmittel Toluol besitzt RTH_2 sein energieärmstes Absorptionsmaximum bei 905 nm, LTH_2 bei 944 nm, RTZn bei 897 nm und LTZn bei 947 nm. Dies weist auf eine weitere Ver-

größerung des π -Elektronensystems gegenüber annellierten dinuklearen Pc hin. Die Untersuchungen zeigten, dass die Moleküle photostabil sind und über Tage in Lösung chemisch stabil bleiben. Der dominierende Prozess bei der Deaktivierung der annellierten trinuklearen Pc nach Lichtabsorption ist die innere Umwandlung. Der Einfluss des Zentralatoms ist gering, was aus den geringen Unterschieden der elektronischen Parameter von metallfreien und Zn(II)-Komplexen geschlossen werden kann. Die gemessenen Absorptionsspektren stimmen gut mit den Ergebnissen aus den semiempirischen Berechnungen von S. Makarov (ZINDO/s Methode) überein [10] .

4.1.4 Methodische Entwicklung

Um den experimentellen Anforderungen zur Untersuchung der neuartigen annellierten oligonuklearen Pc gerecht zu werden, musste der bestehende TCSPC-Messaufbau modifiziert und erweitert werden. Die Empfindlichkeit des experimentellen Aufbaus wurde wesentlich erhöht, so dass zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen auch an den annellierten dinuklearen und trinuklearen Pcⁱⁱ durchgeführt werden konnten. Die Modifizierung des Messaufbaus ermöglicht zeitaufgelöste Fluoreszenzanisotropie-Messungen in einem weiten Spektralbereich (400-1200 nm). Durch eine Erweiterung des TCSPC-Messplatzes wurde die Anwendung der DAFS-Methode in der Arbeitsgruppe Photobiophysik möglich. Die Anwendung dieser Methode ermöglichte die spektrale Trennung der NH-Tautomere des H₂Pc-H₂Pc. Darüber hinaus konnten mit der DAFS-Methode wichtige Beiträge zum Verständnis von Energie- und Elektronentransferprozessen in Pc-Porphyrin-Systemen in der Arbeitsgruppe Photobiophysik geleistet werden [11,12] .

4.2 Ausblick

4.2.1 Zukünftige Experimente

Für eine genaue Trennung der Prozesse, die in einfach kovalent verknüpften Pc ablaufen, wäre es notwendig, Moleküle zu synthetisieren, die jeweils in einer geschlossenen und einer offenen Anordnung fest gebunden sind (etwa durch Mehrfachbrücken). Diese dürften jedoch kein erweitertes π - Elektronensystem aufweisen. Des Weiteren kann ein Vergleich mit einem asymmetrisch substituierten mononuklearen Pc mit denselben Außengruppen weiteren Aufschluss über die Herkunft der beobachteten Bandenverschiebungen geben. Zur Unterstützung der Ergebnisse sollten quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden.

Um die NH-Tautomere des annellierten metallfreien dinuklearen Pc noch genauer zu untersuchen, müssten temperaturabhängige Messungen durchgeführt werden. Diese Untersuchungen könnten Aufschluss über die Änderung des Mengenverhältnisses der Tautomere in Abhängigkeit von der Temperatur geben. Ein gezieltes „Schalten“ zwischen den NH-Tautomeren des annellierten metallfreien dinuklearen Pc könnte in STM-Versuchen realisiert werden [5]. In den annellierten dinuklearen Pc sollte es mittels des Tunnelstroms möglich sein, zwischen den drei existierenden NH-Tautomeren hin und her zu schalten.

Unter Verwendung eines MCP-PMT, der im Bereich der Fluoreszenzwellenlängen der annellierten trinuklearen Pc empfindlich ist, sind weitere zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchung wie DAFS möglich. Aus theoretischer Sicht und unter Berücksichtigung der stationären Fluoreszenzspektren ist zu erwarten, dass mehrere NH-Tautomere des annellierten metallfreien rechtwinkligen und linearen trinuklearen Pc existieren. Durch einen Vergleich mit quantenchemischen Rechnung könnten wie für das metallfreie annellierte dinuklearen Pc die einzelnen NH-Tautomere der metallfreien annellierten trinuklearen Pc den experimentell bestimmten Spektren zugeordnet werden. Die beschriebenen STM-Versuche wären unter Umständen auch an den annellierten trinuklearen Pc durchführbar.

4.2.2 Anwendungsmöglichkeiten der oligonuklearen Phthalocyanine

Eine mögliche Anwendung der einfach kovalent verknüpften dimeren Pc als Photosensibilisatoren in der Photodynamische Therapie ist denkbar. Ihre Fähigkeit, im Bereich von 700 nm (erhöhte Gewebedurchlässigkeit) mit hoher Extinktion zu absorbieren und die große ISC-Quantenausbeute (Singulett-Sauerstoff-Produktion) machen diese Dimere zu geeigneten Photosensibilisatoren. Oligomere aus einfach kovalent verknüpften Pc könnten aufgrund ihrer Absorptionseigenschaften als artifizielle Lichtsammelkomplexe dienen.

Bis zum heutigen Tag existieren nur wenige organische Solarzellen, die im infraroten Spektralbereich absorbieren [4]. Dabei liegen 50 % des solaren Photonenflusses im tiefen roten bis nahen infraroten Spektralbereich ($600 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$). Die annellierten dinuklearen und trinuklearen Pc mit ihrer Absorption im tiefen roten bis nahen infraroten Spektralbereich mit hoher Extinktion und ihrer hohen Photostabilität sind geeignete Kandidaten für einen Einsatz

ii mit geringen Fluoreszenzquantenausbeuten ($>2\%$)

in organischen Solarzellen. Die Kombination von mononuklearen, annellierten dinuklearen und rechtwinkligen und linearen trinuklearen Pc mit ihren Absorptionseigenschaften würde fast den gesamten tiefen roten bis nahen infraroten Spektralbereich abdecken. Das sind gute Voraussetzungen für eine hohe Konversionseffizienz dieser Solarzellen.

Wenn sich in STM-Versuchen bestätigen sollte, dass zwischen den NH-Tautomeren der annellierten metallfreien dinuklearen und trinuklearen Pc mittels des Tunnelstroms geschaltet werden kann, wären diese Moleküle für eine Anwendung als molekulare Schalter interessant [5,6,7]. Der Vorteil gegenüber den bereits untersuchten Nc wäre, dass bei H_2Pc-H_2Pc drei und bei LTH_2 und RTH_2 wahrscheinlich eine noch größere Zahl an schaltbaren Zuständen vorhanden wäre.

5. Literatur

- [1] Erk, P. und Hengelsberg, H. (2003): Phthalocyanine Dyes and Pigments, Kadish, K. M.; Smith, K. M. und Guillard, R., The Porphyrin Handbook (Band 19) Seite 105 - 150, Academic Press, San Diego, California
- [2] Wöhrle, D.; Suvorova, O.; Gerdes, R.; Bartels, O.; Lapok, L.; Baziakina, N.; Makarov, S. und Slodek, A. (2004): Efficient oxidations and photooxidations with molecular oxygen using metal phthalocyanines as catalysts and photocatalysts, J. Porphyrins Phthalocyanines (Band 8), Nr. 8, Seite 1020–1041
- [3] Gerdes, Robert; Bartels, Oliver; Schneider, Gerhard; Woehrle, Dieter und Schulz-Ekloff, Guenter (2001): Photooxidations of Phenol, Cyclopentadiene and Citronellol with Photosensitizers Ionically Bound at a Polymeric Ion Exchanger, Polym. Adv. Technol. (Band 12), Seite 152-160
- [4] Rand, Barry P.; Xue, Jiangeng; Yang, Fan und Forrest, Stephen R. (2005): Organic solar cells with sensitivity extending into the near infrared, Appl. Phys. Lett. (Band 87), Seite 233508
- [5] Liljeroth, Peter; Repp, Jascha und Meyer, Gerhard (2007): Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules Science (Band 317), Seite 1203 - 1206
- [6] Joachim, C.; Gimzewski, J. K. und Aviram, A. (2000): Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices, Nature (Band 408), Seite 541-548
- [7] Tao, N.J. (2006): Electron transport in molecular junctions, Nature Nanotech. (Band 1), Seite 173 - 181
- [8] Qiu, X. H.; Nazin, G. V. und Ho, W. (2004): Mechanisms of Reversible Conformational Transitions in a Single Molecule, Phys. Rev. Lett. (Band 93), Seite 196806
- [9] Makarov, Sergey G.; Litwinski, Christian; Ermilov, Eugeny A.; Suvorova, Olga; Röder, Beate und Wöhrle, Dieter (2006): Synthesis and photophysical properties of annulated dinuclear and trinuclear phthalocyanines, Chem. Eur. J. (Band 12), Nr. 5, Seite 1468-1474
- [10] Makarov, Sergey G.; Suvorova, Olga N.; Litwinski, Christian; Ermilov, Eugeny A.; Röder, Beate; Tsaryova, Olga; Dülcks, Thomas und Wöhrle, Dieter (2007): Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines, Eur. J. Inorg. Chem., Seite 546–552
- [11] Ermilov, Eugeny A.; Tannert, Sebastian; Werncke, Thomas; Choi, Michael T.M.; Ng, Dennis K.P. und Röder, Beate (2006): Photoinduced electron and energy transfer in a new porphyrin–phthalocyanine triad, Chem. Phys. (Band 328), Seite 428–437
- [12] Tannert, Sebastian; Ermilov, Eugeny A.; Vogel, Jörn Oliver; Choi, Michael T. M.; Ng, Dennis K. P. und Röder, Beate (2007): The Influence of Solvent Polarity and Metalation on Energy and Electron Transfer in Porphyrin-Phthalocyanine Heterotrimers, J. Phys. Chem. B (Band 111), Seite 8053-8062
- [13] K. M. Kadish; Smith, K. M. und Guillard, R. (2003): The Porphyrin Handbook (Band 1-20), Academic Press: New York
- [14] Leznoff, C. C. und Lever, A. B. P. (1989): Phthalocyanines - Properties and Applications, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, Phthalocyanines: Properties and Applications, 4, VCH Publisher, New York
- [15] Dolphin, D. (1978): The Porphyrins (Band 1-7), Academic Press: New York

- [16] Braun, A. und Tcherniac, J. (1907): Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, Ber. Deut. Chem. Ges. (Band 40), Seite 2709-2714
- [17] Diesbach, Henri de und Weid, Edmond von der (1927): Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, Helv. Chim. Acta (Band 10), Seite 886-888
- [18] Linstead, R. P. (1934): 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, J. Chem. Soc., Seite 1016-1017
- [19] Byrne, G. T.; Linstead, R. P. und Lowe, A. R. (1934): 213. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide, J. Chem. Soc., Seite 1017 - 1022
- [20] Linstead, R. P. und Lowe, A. R. (1934): 214. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, J. Chem. Soc., Seite 1022-1027
- [21] Dent, C. E. und Linstead, R. P. (1934): 215. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines, J. Chem. Soc., Seite 1027 - 1031
- [22] Linstead, R. P. und Lowe, A. R. (1934): 216. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine, J. Chem. Soc., Seite 1031 - 1033
- [23] Dent, C. E.; Linstead, R. P. und Lowe, A. R. (1934): 217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines, J. Chem. Soc., Seite 1033 - 1039
- [24] Law, Kock-Yee (1993): Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments, Chem. Rev. (Band 93), Seite 449-406
- [25] Ben-Hur, E. und Chan, W. Shun (2003): Photobiology of Phthalocyanines: Phthalocyanines in Photobiology and their Medical Applications, Kadish, K. M.; Smith, K. M. und Guillard, R., The Porphyrin Handbook (Band 19) Seite 1-36, Academic Press, San Diego, California
- [26] Rosenthal, I. (1996): Developments in Photobiology of Phthalocyanines, Leznoff, C. C. und Lever, A. B. P., Phthalocyanine - Properties and Applications (Band 4) Seite 481-514, VCH Publisher, New York
- [27] Moser, G. (1998): Photodynamic Tumor Therapy, Harwood Academic Publishers, Amsterdam
- [28] Flom, S. (2003): Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Optical Limiting Applications, Kadish, K. M.; Smith, K. M. und Guillard, R., The Porphyrin Handbook (Band 19) Seite 179 -190, Academic Press, San Diego, California
- [29] Dini, Danilo und Hanack, Michael (2003): Photophysical Properties of Phthalocyanine-based Materials, Kadish, K. M.; Smith, K.M. und Guillard, R., The Porphyrin Handbook (Band 17), Elsevier Science, Amsterdam
- [30] Aviram, Arie und Ratner, Mark A. (1974): Molecular rectifiers, Chem. Phys. Lett. (Band 29), Nr. 2, Seite 277-283
- [31] Simpson, W. T. (1949): On the Theory of the pi-Electron System in Porphines, Chem. Phys. (Band 17), Seite 1217 - 1221
- [32] Gouterman, M. (1978): Physical Chemistry, Dolphin, D., The Porphyrins (Band 3) Seite 87, Academic Press, New York
- [33] Gouterman, M. (1978): Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings, Dolphin, D., The Porphyrins (Band 3, Part A) Seite 1 - 165, Academic Press, New York

- [34] Stillmann, M.J. und Nyokng, T. (1989): Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines Part 1: Complexes of the Dianion PC(-2), Leznoff, C. C. und Lever, A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications Seite 133 - 289, VCH Publisher, New York
- [35] Mack, J. und Stillman, Martin J. (2003): Electronic Structures of Metall Phthalocyanines and Porphyrins Complexes from Analysis of the UV-Visible Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra and Molecular Orbital Calculations Kadish, Karl M.; Smith, Kevin M. und Guillard, Roger, The Porphyrin Handbook (Band 16), Academic Press, San Diego, California
- [36] Stillman, Martin J. und Nyokong, T. (1989): Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines Part 1: Complexes of the Dianion, PC(-2), Leznoff, C. C. und Lever, A. B. P., Phthalocyanines: Properties and Applications (Band 1) Seite 133 - 189, VCH Publisher
- [37] Ough, E. A.; Nyokong, T.; Creber, K. A. und Stillman, M. J. (1988): Electrochemistry and spectroscopy of magnesium phthalocyanine. Analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectra Inorg. Chem. (Band 27), Seite 2724-2732
- [38] Hollas, J. Michael (1998): Modern Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd, Chichester
- [39] Stillman, Martin J. (2000): Formation and electronic properties of ring-oxidized and ring-reduced radical species of the phthalocyanines and porphyrins, J. Porphyrins Phthalocyanines (Band 4), Seite 278 - 284
- [40] Tabata, K.; Fukushima, K.; Oda, K. und Okura, I. (2000): Selective aggregation of zinc phthalocyanines in the skin, J. Porphyrins Phthalocyanines (Band 4), Seite 278 - 284
- [41] Wu, Yongzhong; Tian, He; Chen, Kongchang; Liu, Yunqi und Zhu, Daoben (1998): Synthesis and properties of soluble metal-free phthalocyanines containing tetra- or octa-alkyloxy substituents, Dyes and Pigments (Band 37), Seite 317 - 325
- [42] Fernandez, Daniel A.; Awruch, Josefina und Dicio, Lelia E. (1996): Photophysical and Aggregation Studies of t-Butyl-Substituted Zn Phthalocyanines, Photochem. and Photobiol. (Band 63), Seite 784 - 792
- [43] Tai, Seiji und Hayashi, Nobuyuki (1991): Strong aggregation properties of novel naphthalocyanines, J. Chem. Soc., Perkin Trans. (Band 2), Seite 1275 - 1279
- [44] Choi, Michael T. M.; Li, Pearl P. S. und Ng, Dennis K. P. (2000): A Direct Comparison of the Aggregation Behavior of Phthalocyanines and 2,3-Naphthalocyanines, Tetrahedron (Band 56), Seite 3881-3887
- [45] Morley, John und Charlton, Michael H. (1995): Theoretical Investigation of the Structure and Spectra of Zinc Phthalocyanines, J. Phys. Chem. (Band 99), Seite 1928-1934
- [46] Leznoff, Clifford C.; Marcuccio, Sebastian; Greenberg, Shafira; Lever, A. B. P. und Tomer, Kenneth B (1985): Metallophthalocyanine dimers incorporating five-atom covalent bridges, Can. J. Chem. (Band 63), Seite 623 - 631
- [47] Wöhrle, Dieter und Schmidt, Volker (1988): Octabutoxyphthalocyanine, a New Electron Donor, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (Band 2), Seite 549 - 551
- [48] Sharman, W. M. und Lier, J. E. van (2003): Synthesis of Phthalocyanine Precursors, Kadish, K. M.; Smith, K. M. und Guillard, R., The Porphyrin Handbook (Band 15) Seite 1- 60, Academic Press, San Diego, California
- [49] Hush, N. S. und Woolsey, I. S. (1971): The electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers, Mol. Phys. (Band 21), Nr. 3, Seite 465-474

- [50] Kobayashi, Nagao (2002): Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds, *Coord. Chem. Rev.* (Band 227), Seite 129-152
- [51] Marcuccio, Sebastian M.; I.Svirskaya, Polina; Greenberg, Shafrira; Lever, A. B. P.; Leznoff, Clifford C. und Tomer, Kenneth B (1985): Binuclear phthalocyanines covalently linked through two- and four-atom bridges, *Can. J. Chem.* (Band 63), Seite 3057-3069
- [52] Dodsworth, Elaine S.; Lever, A. B. P.; Seymour, Penny und Leznoff, C. C. (1985): Intramolecular Coupling in Metal-Free Binuclear Phthalocyanines, *J. Phys. Chem.* (Band 89), Seite 5698-5705
- [53] Leznoff, C. C.; Greenberg, S.; Marcuccio, S. M.; Minor, P. C.; Seymour, P. und Lever, A. B. P. (1984): Binuclear 'Clamshell' Metallophthalocyanines, *Inorg. Chim. Acta* (Band 89), Seite L35-L38
- [54] de la Torre, G.; Vazquez, P.; Agullo-Lopez, F. und Torres, T. (2004): Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds, *Chem. Rev.* (Band 104), Seite 3723-3750
- [55] Maya, Eva M.; Vázquez, Purificación; Torres, Tomás; Gobbi, Luca; Diederich, François; Pyo, Soomi und Echegoyen, Luis (2000): Synthesis and Electrochemical Properties of Homo- and Heterodimetallic Diethynylethene Bisphthalocyaninato Complexes, *J. Org. Chem.* (Band 65), Seite 823 - 830
- [56] Maya, Eva María; Vázquez, Purificación und Torres, Tomás (1999): Synthesis of Alkynyl-Linked Phthalocyanine Dyads: Push-Pull Homo- and Heterodimetallic Bisphthalocyaninato Complexes, *Chem. Eur. J.* (Band 5), Nr. 7, Seite 2004-2013
- [57] Maya, Eva María; Vázquez, Purificación und Torres, Tomás (1997): Homo- and hetero-dimetallic ethynyl- and butadiynyl-bridged bisphthalocyaninato complexes, *Chem. Commun.* (Band 13), Seite 1175-1176
- [58] Freyer, Wolfgang und Minh, Le Quoc (1986): Synthese von Metallkomplexen des Tetra-(2,3-anthra)-tetraazaporphins und Vergleich ihrer Elektronenabsorptionsspektren mit denen anderer anellierter Tetraazaporphinsysteme, *Monatshefte für Chemie* (Band 117), Seite 475-489
- [59] Miwa, Hideya; Ishii, Kazuyuki und Kobayashi, Nagao (2004): Electronic Structures of Zinc and Palladium Tetraazaporphyrin Derivatives Controlled by Fused Benzo Rings, *Chem. Eur. J.* (Band 10), Nr. 18, Seite 4422-4435
- [60] Kobayashi, Nagao; Nakajima, Shin-Ichiro; Ogata, Hiroshi und Fukuda, Takamitsu (2004): Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry of Tetra-tert-butylated Tetraazaporphyrins, Phthalocyanines, Naphthalocyanines, and Anthracocyanines, together with Molecular Orbital Calculations, *Chem. Eur. J.* (Band 10), Seite 6294-6312
- [61] Fabian, Juergen; Nakazumi, Hiroyuki und Matsuoka, Masaru (1992): Near-infrared absorbing dyes, *Chem. Rev.* (Band 92), Nr. 6, Seite 1197-1226
- [62] Kobayashi, Nagao und Leznoff, Clifford C. (2004): Synthesis, structure, and properties of new phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines* (Band 8), Seite 1015-1019
- [63] Harvey, P. D. (2003): Recent Advances in Free and Metalated Multi-Porphyrin Assemblies and Arrays. A Photophysical Perspective, Kadish, K. M.; Smith, K. M. und Guillard, R., *The Porphyrin Handbook* (Band 18) Seite 63-250, Academic Press, San Diego, California
- [64] Anderson, Harry L. (1999): Building molecular wires from the colours of life: conjugated porphyrin oligomers, *Chem. Commun.*, Seite 2323-2330

- [65] Vicente, M. Graça H.; Jaquinod, Laurent und M. Smith, Kevin (1999): Oligomeric porphyrin arrays, *Chem. Commun.*, Seite 1771-1782
- [66] Tsuda, A.; Furuta, H. und Osuka, A. (2001): Syntheses, Structural Characterizations, and Optical and Electrochemical Properties of Directly Fused Diporphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 123(42)), Seite 10304-10321
- [67] Tsuda, A. und Osuka, A. (2001): Fully Conjugated Porphyrin Tapes with Electronic Absorption Bands That Reach into Infrared, *Science* (Band 293), Seite 79-82
- [68] Tsuda, Akihiko und Osuka, Atsuhiko (2002): Discrete Conjugated Porphyrin Tapes with an Exceptionally Small Bandgap, *Adv. Mater.* (Band 14), Nr. 1, Seite 75-79
- [69] Burrell, Anthony K.; Officer, David L.; Plieger, Paul G. und Reid, David C. W. (2001): Synthetic Routes to Multiporphyrin Arrays, *Chem. Rev.* (Band 101), Seite 2751-2796
- [70] Ambroise, Arounaguiry; Wagner, Richard W.; Rao, Poliseti Dharma; Riggs, Jennifer A.; Hascoat, Philippe; Diers, James R.; Seth, Jyoti; Lammi, Robin K.; Bocian, David F.; Holten, Dewey und Lindsey, Jonathan S. (2001): Design and Synthesis of Porphyrin-Based Optoelectronic Gates, *Chem. Mater.* (Band 13), Seite 1023-1034
- [71] Ishii, K. und Kobayashi, N. (2003): Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization. The Photophysical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds, Kadish, K. M.; Smith, K. M. und Guillard, R., *The Porphyrin Handbook* (Band 16) Seite 1-42, Academic Press, San Diego, California
- [72] Kobayashi, Nagao; Higashi, Yasuhiro und Osa, Tetsuo (1994): Planar Phthalocyanine-Pyrazinoporphyrazine Heterodinucleates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seite 1785-1786
- [73] Kobayashi, Nagao; Numao, Masaharu; Kondo, Ryoko; Nakajima, Shin-Ichiro und Osa, Tetsuo (1991): A Planar Binuclear Tetrabenzoporphyrin and Its Dicopper Derivative, *Inorg. Chem.* (Band 30), Seite 2241-2244
- [74] Kobayashi, N.; Fukuda, T. und Lelièvre, D. (2000): Band deconvolution analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectral data of a planar phthalocyanine dimer, *Inorg. Chem.* (Band 39), Nr. 16, Seite 3632-3637
- [75] Kobayashi, N.; Lam, H.; Andrew Nevin, W.; Janda, P.; Leznoff, C. C.; Koyama, T.; Monden, A. und Shirai, H. (1994): Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, Spectroelectrochemistry, Langmuir-Blodgett Film Formation and Molecular Orbital Calculations of Planar Binuclear Phthalocyanine, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 116), Seite 879-890
- [76] Cook, Michael J. und Heeney, Martin J. (2000): Phthalocyaninohydroannulenes, *Chem. Eur. J.* (Band 6), Nr. 21, Seite 3958-3967
- [77] Garcia-Frutos, E. M.; Fernandez-Lazaro, F.; Maya, E. M.; Vazquez, P. und Torres, T. (2000): Copper-Mediated Synthesis of Phthalocyanine-Fused Dehydro[12]- and [18]annulenes, *J. Org. Chem.* (Band 65), Nr. 21, Seite 6841-6846
- [78] Claessens, Christian G.; González-Rodríguez, David und Torres, Tomás (2002): Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, *Chem. Rev.* (Band 102), Nr. 3, Seite 835-854
- [79] de la Torre, G.; Martínez-Díaz, M. Victoria und Torres, Tomás (1999): Synthesis of fused polynuclear systems based on phthalocyanine and triazolehemiporphyrine units, *J. Porphyrins Phthalocyanines* (Band 3), Seite 560-568

- [80] Leznoff, Clifford C.; Lam, Herman; Marcuccio, Sebastian M.; Nevin, W. Andrew; Janda, Pave; Kobayashi, Nagao und Lever, A. B. P. (1987): A Planar Binuclear Phthalocyanine and Its Dicobalt Derivatives, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seite 699-701
- [81] Ishii, Kazuyuki; Kobayashi, Nagao; Higashi, Yasuhiro; Osa, Tetsuo; Lelièvre, Dominique; Simon, Jacques und Yamauchi, Seigo (1999): First observation of excited triplet dimers with strong intramolecular interactions: planar binuclear phthalocyanines, *Chem. Commun.*, Seite 969-970
- [82] Duzhko, Volodymyr und Singer, Kenneth D. (2007): Self-Assembled Fibers of a Discotic Phthalocyanine Derivative: Internal Structure, Tailoring of Geometry, and Alignment by a Direct Current Electric Field, *J. Phys. Chem. C* (Band 111), Seite 27-31
- [83] Kobayashi, N.; Higashi, Y. und Osa, T. (1994): A Planar Phthalocyaninylnaphthalocyanine as a Broad Near-Infrared Absorber, *Chem. Lett.* (Band 23), Nr. 10, Seite 1813 - 1816
- [84] Tolbin, A. Yu.; Pushkarev, V. E.; Tomilova, L. G. und Zefirov, N. S. (2006): Synthesis and spectral properties of new planar binuclear phthalocyanines sharing the benzene ring, *Russ. Chem. Bull.* (Band 55), Seite 1155 - 1158
- [85] Cho, Hyun Sun; Jeong, Dae Hong; Cho, Sung; Kim, Dongho; Matsuzaki, Yoichi; Tanaka, Kazuyoshi; Tsuda, Akihiko und Osuka, Atsuhiko (2002): Photophysical Properties of Porphyrin Tapes, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 124), Seite 14642-14654
- [86] Calvete, Mario J. F.; Dini, Danilo; Flom, Steven R.; Hanack, Michael; Pong, Richard G. S. und Shirk, James S. (2005): Synthesis of a Bisphthalocyanine and Its Nonlinear Optical Properties, *Eur. J. Org. Chem.*, Nr. 16, Seite 3499-3509
- [87] Calvete, Mario und Hanack, Michael (2003): A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals, *Eur. J. Org. Chem.*, Nr. 11, Seite 2080-2083
- [88] Yang, Jiang und Van De Mark, Michael R. (1993): Synthesis of Binuclear Phthalocyanines Sharing a Benzene or Naphthalene Ring, *Tetrahedron Letters* (Band 34), Nr. 33, Seite 5223-5226
- [89] Kobayashi, N. und Ogata, H. (2004): Some properties and molecular orbitals of planar heterodinuclear phthalocyanines, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Seite 906-914
- [90] Asano, Yoshiaki; Muranaka, Atsuya; Fukasawa, Akira; Hatano, Terutaka; Uchiyama, Masanobu und Kobayashi, Nagao (2007): anti-[2.2](1,4)Phthalocyaninophane: Spectroscopic Evidence for Transannular Interaction in the Excited States, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 129), Seite 4516-4517
- [91] Calvete, Mario J. F.; Dini, Danilo; Hanack, Michael; Sancho-Garcia, Juan Carlos; Chen, Weizhe und Ji, Wei (2006): Synthesis, DFT calculations, linear and nonlinear optical properties of binuclear phthalocyanine gallium chloride, *J. Mol. Model.* (Band 12), Seite 543-550
- [92] Lelievre, Dominique; Bosio, Louis; Simon, Jacques; Andre, Jean-Jacques und Bensebaas, Farid (1992): Dimeric Substituted Copper Phthalocyanine Liquid Crystals. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 114), Seite 4475-4479
- [93] Lelievre, Dominique; Damette, Olivier und Simon, Jacques (1993): Planar bisphthalocyanine: a reinvestigation, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seite 939-940

- [94] Ishikawa, N; Ohno, O.; Kaizu, Y. und Kobayshi, H. (1992): Localized Orbital Study on the Electronic Structure of Phthalocyanine Dimers, *J. Phys. Chem.* (Band 96), Nr. 22, Seite 8832-8839
- [95] Petke, J. D. und Maggiora, G.M. (1986): Nature and location of excited charge-transfer states in porphyrin dimers., *J. Chem. Phys.* (Band 84), Nr. 3, Seite 1640-1652
- [96] Gouterman, M.; Wagnière, G. H. und Snyder, L. C. (1963): Huckel calculations on phthalocyanines, *J. Molec. Spectrosc.* (Band 11), Seite 108-127
- [97] Schaffer, A. M. und Gouterman, M. (1972): Porphyrins XXV. Extended Hückel calculations on location and spectral effects of free base protons, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* (Band 25), Seite 62-82
- [98] Henriksson, A. und Sundbom, M. (1972): Semiempirical Molecular Orbital Studies of Pc, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* (Band 27), Seite 213-222
- [99] Lee, L. K.; Sabell, N. H. und LeBreton, P.R. (1982): Theoretical characterization of Pc, TetraazoP, Tetrabenzop and P Electronic Spectra, *J. Phys. Chem.* (Band 86), Seite 3926-3931
- [100] Ortí, E. und Brédas, J. L. (1988): Electronic Structure of metal-free Pc: A valence effective Hamiltonian theoretical study, *J. Chem. Phys.* (Band 89), Nr. 2, Seite 1009-1016
- [101] Toyota, K.; Hasegawa, J.-Y. und Nakatsuji, H. (1996): SAC-CI study of the excited states of free base tetrazaporphin, *Chem. Phys. Lett.* (Band 250), Seite 437-442
- [102] Parusel, A. B. und Grimme, S. (2001): DFT/MRCI calculations on the excited states of P, HydroP, tetrazaP, and metalloP, *J. Porphyrins Phthalocyanines* (Band 5), Seite 225-232
- [103] Cortina, H.; Senent, M. L. und Smeyers, Y. G. (2003): Ab initio Comparative Study of the Structure and properties of H₂-P and H₂-Pc. The Electronic Absorption Spectra., *J. Chem. Phys. A* (Band 107), Nr. 42, Seite 8968-8974
- [104] Mack, J. und Stillman, M. J. (2001): Assignment of the optical spectra of metal Pc through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations, *Coord. Chem. Rev.* (Band 219-221), Seite 993-1032
- [105] Gantchev, T. G.; van Lier, J. E. und Hunting, D. J. (2005): Molecular models of ZnPc: semiempirical MO computations and physicochemical properties studied by molecular mechanics simulations, *Rad. Phys. Chem.* (Band 72), Seite 367-379
- [106] Parusel, A. B. und Grimme, S. (2000): A theoretical study of the excited states of Chlorophyll a and pheophytin a, *J. Phys. Chem. B* (Band 104), Seite 5395-5398
- [107] Dreuw, A., Head-Gordon, M. (2005), *Chem. Rev.* (Band 105), Seite 4009-4037
- [108] Silva, C., Nieto, O., López, S., De Lera, A.R. (2005), *J. Comp. Chem.* (Band 27), Seite 116-123
- [109] Vallet, V., Bossert, J., Strich, A., Daniel, C. (2003), *PCCP* (Band 5), Seite 2948-2953
- [110] Amor, N.B., Villaume, S., Maynaud, B., Daniel, C. (2006), *Chem. Phys. Lett.* (Band 421), Seite 378-382
- [111] Full, J, González, L., Daniel, C. (2001), *J. Phys. Chem. A* (Band 105), Seite 184-189
- [112] Casida, M. E. (1995): Recent advances in Density Functional Methods, Part I, World Scientific, Singapore
- [113] Gross, E. K. U. und Kohn, W. (1990): TD-DFT, *Adv. Quantum Chem.* (Band 21), Seite 255-291

- [114] Liao, M.-S. und Scheiner, S. (2002): Comparative Study of Metal-P, -Porphyrazines and -Pc, *J. Comp. Chem.* (Band 23), Nr. 15, Seite 1391-1403
- [115] Ricciardi, G.; Rosa, A. und Baerends, E. J. (2001): Ground and Excited States of Zinc Phthalocyanine Studied by Density Functional Methods, *J. Phys. Chem. A* (Band 105), Nr. 21, Seite 5242-5254
- [116] Nguyen, Kiet A. und Pachter, Ruth (2001): Ground state electronic structures and spectra of zinc complexes of porphyrin, tetraazaporphyrin, tetrabenzoporphyrin, and phthalocyanine: A density functional theory study, *J. Chem. Phys.* (Band 114), Nr. 24, Seite 10757-10767
- [117] Donzello, Maria Pia; Ercolani, Claudio; Kadish, Karl M.; Ricciardi, Giampaolo; Rosa, Angela und Stuzhin, Pavel A. (2007): Tetrakis(thiadiazole)porphyrazines. 5. Electrochemical and DFT/TDDFT Studies of the Free-Base Macrocycle and Its MgII, ZnII, and CuII Complexes, *Inorg. Chem.* (Band 46), Seite 4145 - 4157
- [118] Baerends, E.J.; Ricciardi, G.; Rosa, A. und Gisbergen, S.J.A van (2002): A DFT/TDDFT interpretation of the ground and excited states of porphyrin and porphyrazine complexes, *Coord. Chem. Rev.* (Band 230), Seite 5 - 27
- [119] Litwinski, Christian; Corral, Inés.; Ermilov, E. A.; Tannert, Sebastian; Fix, Dmitri; Makarov, S. G.; Suvorova, Olga; González, L.; Wöhrle, Dieter und Röder, Beate (2008): Annulated Dinuclear Metal-Free and Zn(II)-Phthalocyanines: Photophysical Studies and Quantum-Mechanical Calculations, *J. Phys. Chem. B*, Seite published online, DOI: 10.1021/jp800616r
- [120] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H. und Kölmel (1989): Electronic structure calculations on workstation computers: The program system Turbomole, *Chem. Phys. Lett.* (Band 162), Nr. 3, Seite 165-169
- [121] Claessens, Christian G. und Torres, Tomás (2002): Synthesis, Separation, and Characterization of the Topoisomers of Fused Bicyclic Subphthalocyanine Dimers, *Angew. Chem. Int. Ed.* (Band 41), Seite 2561-2565
- [122] Crossley, Maxwell J.; Harding, Margaret M. und Sternhell, Sever (1992): Direct observation of tautomeric forms of deuteroporphyrin derivatives by proton NMR spectroscopy: substituent effects and structure implications, *J. Org. Chem.* (Band 57), Seite 1833-1837
- [123] Crossley, Maxwell J.; Harding, Margaret M. und Sternhell, Sever (1992): Use of NMR spectroscopy to determine bond orders between .beta.- and .beta.'-pyrrolic positions of porphyrins: structural differences between free-base porphyrins and metalloporphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 114), Nr. 9, Seite 3266 - 3272
- [124] Gurinovich, G.P.; Zenkevich, E.I. und Shulga, A.M. (1986), Gouterman, M.; Rentzepis, P.M. und Straub, K.D., *Porphyrins: Excited States and Dynamics* (Band 74-93), ACS, Washington
- [125] Radziszewski, Juliusz G.; Waluk, Jacek; Nepras, Milos und Michl, Josef (1991): Fourier transform fluorescence and phosphorescence of porphine in rare gas matrixes, *J. Phys. Chem.* (Band 95), Seite 1963-1969
- [126] Butenhoff, Thomas J. und Moore, C. Bradley (1988): Hydrogen atom tunneling in the thermal tautomerism of porphine imbedded in a n-hexane matrix, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 110), Nr. 25, Seite 8336 - 8341

- [127] Boronat, M.; Orti, E.; Viruela, P. M. und Tom, F. (1997): Theoretical study of the N-H tautomerism in free base porphyrin, *J. Mol. Struc. (Theochem)* (Band 390), Seite 149-156
- [128] Friedrich, J. und Haarer, D. (1984), *Angew. Chem.* (Band 96), Seite 96
- [129] Huang, Wen-Ying; Salmon, Sophia; Jean-Charles, Gutteridge; Riper, Erik Van und Johnson, Lawrence W. (1996): Single site electronic spectra of free base tetraazaporphin in an n-octane crystal at 5 K, *Spectrochim. Acta A* (Band 52), Seite 157-166
- [130] Zenkevich, E. I.; Shulga, A. M.; Chernook, A. V. und Gurinovich, G. P. (1984): Spectral peculiarities of NH-tautomerism in isocycle-containing porphyrins and their covalently linked dimers, *Chem. Phys. Lett.* (Band 109), Seite 306-311
- [131] Zenkevich, E. I.; Shulga, A. M.; Filatov, I. V.; Chernook, A. V. und Gurinovich, G. P. (1985): NH tautomerism and visible absorption spectra of porphyrins with asymmetrical substitution: Oscillator model and MO calculations, *Chem. Phys. Lett.* (Band 120), Seite 63-68
- [132] Dent, C. E.; Linstead, R. P. und Lowe, A. R. (1934): Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, Seite 1033-1039
- [133] Robertson, J. Monteath (1935): An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, *J. Chem. Soc.*, Seite 615-621
- [134] Robertson, J. M. (1936): An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part II. Quantitative Structure Determination of the Metal-free Compound., *J. Chem. Soc.*, Seite 1195-1209
- [135] Drobizhev, M.; Makarov, N.S.; Rebane, A.; Wolleb, H. und Spahni, H. (2008): Very efficient two-photon induced photo-tautomerization in non-symmetrical phthalocyanines, *J. Lumin.* (Band 128), Seite 217-222
- [136] Kasha, Michael (1950): Characterisation of electronic transition in complex molecules, *Discussion Faraday Society* (Band 9), Seite 14-19
- [137] Bajema, L.; Gouterman, M. und Rose, C.B. (1971): Porphyrins XXIII: Fluorescence of the second excited singlet and quasiline structure of zinc tetrabenzporphin, *J. Mol. Spectrosc.* (Band 39), Seite 421-431
- [138] Litwinski, Christian; Tannert, Sebastian; Jesorka, Aldo; Katterle, Martin und Röder, Beate (2006): Photophysical properties of Gallium hydroxyl tetratolylporphyrin and 13^2 -Demethoxycarbonyl-(gallium hydroxyl)-methyl-pheophorbide α , *Chem. Phys. Lett.* (Band 418), Seite 355-358
- [139] Einstein, A. (1917): Zur Quantentheorie der Strahlung., *Physikalische Zeitschrift* (Band 18), Seite 121-128
- [140] Simpson, William T. und Peterson, Don L. (1957): Coupling Strength for Resonance Force Transfer of Electronic Energy in Van der Waals Solids, *J. Chem. Phys* (Band 26), Nr. 3, Seite 588-593
- [141] Davydov, A.S. (1951): Theory of Light Absorption by Crystalline Benzene, *J. Exp. Theor. Phys.* (Band 21), Seite 673
- [142] Förster, T. (1948): Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Annalen der Physik* (Band 2), Seite 55-75
- [143] Kasha, M.; Rawls, H. R. und El-Bayoumi, M. A. (1965): The Exciton Model in Molecular Spectroscopy, *Pure Appl. Chem.* (Band 11), Seite 371-392

- [144] Kasha, M. (1963): Energy Transfer Mechanism and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates, *Radiation Research* (Band 20), Seite 55-71
- [145] McRae, E.G. und Kasha, M. (1964), Augenstein, L., *Physical Progress in Radiation Biology* Seite 23-42, Academic Press, New York
- [146] Schweikart, Karl-Heinz und Hanack, Michael (2000): Synthesis of Nickel Phthalocyanines with One Aldehyde Group and Preparation of a Bisvinylene-Phenylene-Bridged Bisphthalocyanine, *Eur. J. Org. Chem.* (Band 2000), Seite 2551-2556
- [147] Maya, Eva M.; García-Frutos, Eva M.; Vázquez, Purificación; Torres, Tomás; Martín, Guillermo; Rojo, Gema; Agulló-López, Fernando; González-Jonte, Raúl H.; Ferro, Victor R.; Vega, José M. García de la; Ledoux, Isabelle und Zyss, Joseph (2003): Novel Push-Pull Phthalocyanines as Targets for Second-Order Nonlinear Applications, *J. Phys. Chem. A* (Band 107), Seite 2110-2117
- [148] Newton, I. (1704): *Opticks*, Printers to the Royal Society London
- [149] Leduc, M. und Weisbuch, C. (1978): CW dye laser emission beyond 1000 nm, *Optics Commun.* (Band 26), Nr. 1, Seite 78-80
- [150] Lakowicz, J. R. (1999): *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, ISBN: 0-306-46159-0
- [151] Lessing, H. E. und Jena, A. von (1979), Stich, M. L., *Laser Handbook* (Band 3) Seite 753–771, North-Holland
- [152] Zeug, André (2002): Beiträge zur Weiterentwicklung der Transienten Absorptionsspektroskopie zur experimentellen Untersuchung ausgewählter Tetrapyrrole Dissertation, Institut für Physik, Humboldt Universität zu Berlin, Berlin
- [153] Rückmann, I.; Zeug, A.; Herter, R. und Röder, B. (1997): On the Influence of Higher Excited States on the ISC Quantum Yield of Octa-a-alkyloxy-substituted Zn-Phthalocyanine Molecules Studied by Nonlinear Absorption, *Photochem. Photobiol.* (Band 66), Seite 576-584
- [154] Becker, Wolfgang (2005): Counting Loss in TCSPC Systems, *Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Techniques* Seite 334-344, Springer
- [155] van Stokkum, I.H.M. ; Larsen, D.S. und van Grondelle, R. (2004): Global and target analysis of time-resolved spectra, *Biochim. Biophys. Acta* (Band 1657), Seite 82 - 104
- [156] Nishimura, Goro und Tamura, Mamoru (2005): Artefacts in the analysis of temporal response functions measured by photon counting, *Phys. Med. Biol.* (Band 50), Seite 1327–1342
- [157] Tannert, Sebastian (2008): in Vorbereitung, Dissertation, Institut für Physik, Humboldt Universität zu Berlin, Berlin
- [158] Golub, G. H. und Pereyra, Victor (1973): The differentiation of pseudo-inverses and nonlinear least squares problems whose variables separate, *SIAM J. Numer. Anal.* (Band 10), Nr. 2, Seite 413-432
- [159] Golub, Gene und Pereyra, Victor (2003): Separable nonlinear least squares: the variable projection method and its applications, *Inverse Problems* (Band 19), Seite R1--R26
- [160] Nelder, J. A. und Mead, R. (1965): A Simplex Method for Function Minimization, *Comput. J.* (Band 7), Seite 308-313
- [161] Krogh, F. T. (1974): Efficient implementation of a variable projection algorithm for nonlinear least squares problems, *Commun. ACM* (Band 17), Nr. 3, Seite 167-169

- [162] Rappé, A. K. und Goddard, W. A. (1991): Charge equilibration for molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem.* (Band 95), Seite 3358- 3363
- [163] Baker, Jon; Kessi, Alain und Delley, Bernard (1996): The generation and use of delocalized internal coordinates in geometry optimization, *J. Chem. Phys.* (Band 105), Nr. 1, Seite 192-212
- [164] Montalban, A. Garriado; Jarrel, W.; Riguet, E.; McCubbin, Q. J.; Anderson, M. E.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Barret, A. G. M. und Hoffmann, B. M. (2000): Bis(dimethylamino)porphyrazines: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Investigations, *J. Org. Chem.* (Band 65), Seite 2472-2478
- [165] Edwards, L. und Gouterman, M. (1970): Porphyrins : XV. Vapor absorption spectra and stability: Phthalocyanines, *J. Molec. Spectrosc.* (Band 33), Seite 292-310
- [166] Becke, A. D. (1988): Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour., *Phys. Rev. A* (Band 38), Nr. 6, Seite 3098-3100
- [167] Perdew, J. P. (1986): Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogenous electron gas., *Phys. Rev. B* (Band 33), Nr. 12, Seite 8822-8824
- [168] Mack, J. und Stillman, M. J. (1997), *Inorg. Chem.* (Band 36), Seite 413-425
- [169] Gouterman, M. (1978): *Physical Chemistry*, Dolphin, D., *The Porphyrins* (Band 3) Seite 87-, Academic Press, New York
- [170] Kasha, M. (1952): Collisional Perturbation of Spin-Orbital Coupling and the Mechanism of Fluorescence Quenching. A Visual Demonstration of the Perturbation, *J. Chem. Phys.* (Band 20), Nr. 1, Seite 71-74
- [171] de la Escosura, Andres; Martinez-Diaz, M. Victoria; Thordarson, Pall; Rowan, Alan E.; Nolte, Roeland J. M. und Torres, Tomas (2003): Donor-Acceptor Phthalocyanine Nanoaggregates, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 125), Seite 12300-12308
- [172] Scholes, Gregory D.; Ghiggino, Kenneth P.; Oliver, Anna M. und Paddon-Row, Michael N. (1993): Through-Space and Through-Bond Effects on Exciton Interactions in Rigidly Linked Dinaphthyl Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 115), Seite 4345 - 4349
- [173] Andrade, Suzana M.; Teixeira, Raquel; Costa, Sílvia M.B. und Sobral, Abílio J.F.N. (2008): Self-aggregation of free base porphyrins in aqueous solution and in DMPC vesicles, *Biophys. Chem.* (Band 133), Seite 1-10
- [174] Solov'ev, K. N.; Mashenkov, V. A.; Gradyushko, A. T.; Turkova, A. E. und Lezina, V. P. (1970): High resolution nmr spectra of porphin and of porphin derivatives, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* (Band 13), Nr. 2, Seite 339-345
- [175] Renge, Indrek; Wolleb, Heinz; Spahni, Heinz und Wild, Urs P. (1997): Phthalonaphthalocyanines: New Far-Red Dyes for Spectral Hole Burning, *J. Phys. Chem. A* (Band 101), Seite 6202-6213
- [176] Storm, C. B. und Teklu, Y. (1972): Nitrogen-hydrogen tautomerism in porphyrines and chlorines, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 94), Seite 1745-1747
- [177] Jerwin, K. und Wasgestian, F. (1984): Solvent dependence of the spin-allowed transitions in free base tetra-t-butylphthalocyanine, *Spectrochimica Acta A* (Band 40), Nr. 2, Seite 159-163
- [178] Senge, Matthias O. (2003): Highly Substituted Porphyrins, Kadish, K. M.; Smith, K. M. und Guillard, R., *The Porphyrin Handbook* (Band 1) Seite 239-347, Academic Press, San Diego, California

-
- [179] Kobayashi, Nagao; Miwa, Hideya und Nemykin, Victor N. (2002): Adjacent versus Opposite Type Di-Aromatic Ring-Fused Phthalocyanine Derivatives: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Molecular Orbital Calculations, *J. Am. Chem. Soc.* (Band 124), Seite 8007-8020
- [180] Kobayashi, Nagao; Mack, John; Ishii, Kazuyuki und Stillman, Martin J. (2002): Electronic Structure of Reduced Symmetry Peripheral Fused-Ring-Substituted Phthalocyanines, *Inorg. Chem.* (Band 41), Seite 5350-5363
- [181] Spiller, W.; Kliesch, H.; Wöhrle, D.; Hackbarth, S.; Röder, B. und Schnurpfeil, G. (1998): Singlet Oxygen Quantum Yields of Different Photosensitizers in Polar Solvents and Micellar Solutions, *J. Porphyrins Phthalocyanines* (Band 2), Seite 145-158

Anhang A

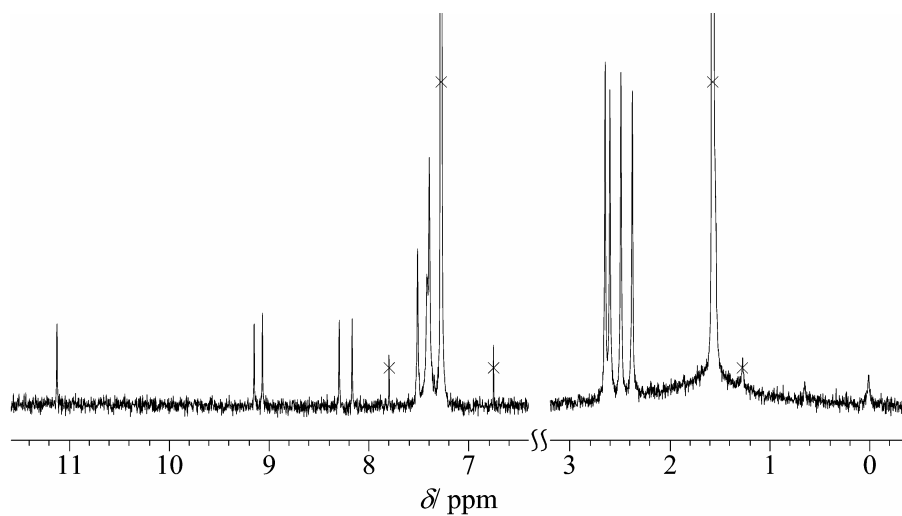


Abb. 62: ^1H NMR Spektrum des LTH₂ in CDCl₃ [10] .

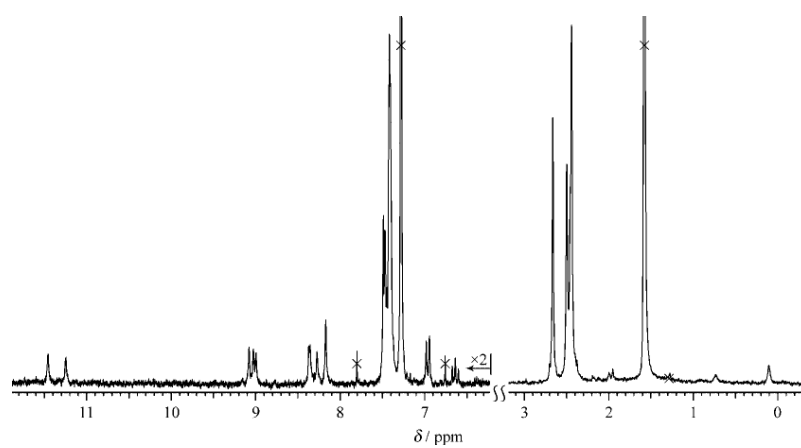


Abb. 63: ^1H NMR Spektrum des RTH₂ in CDCl₃ [10] .

Tab. 20: Chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen der Pc Ringe, Pyrrolprotonen und Methylprotonen des linearen und rechtwinkligen trinuklearen Pc.

Molekül	Methyl Protonen	Pc-aromatische Protonen	Pyrrole Protonen
RTH ₂	2.36–2.72	6.63, 6.96, 7.32–7.54, 8.17, 8.27, 8.35, 8.37, 8.99, 9.02, 9.08, 11.25, 11.46,	0.10, 0.73
LTH ₂	2.37, 2.49, 2.60, 2.64	8.16, 8.29, 9.06, 9.15, 11.12	0.01, 0.65

Anhang B

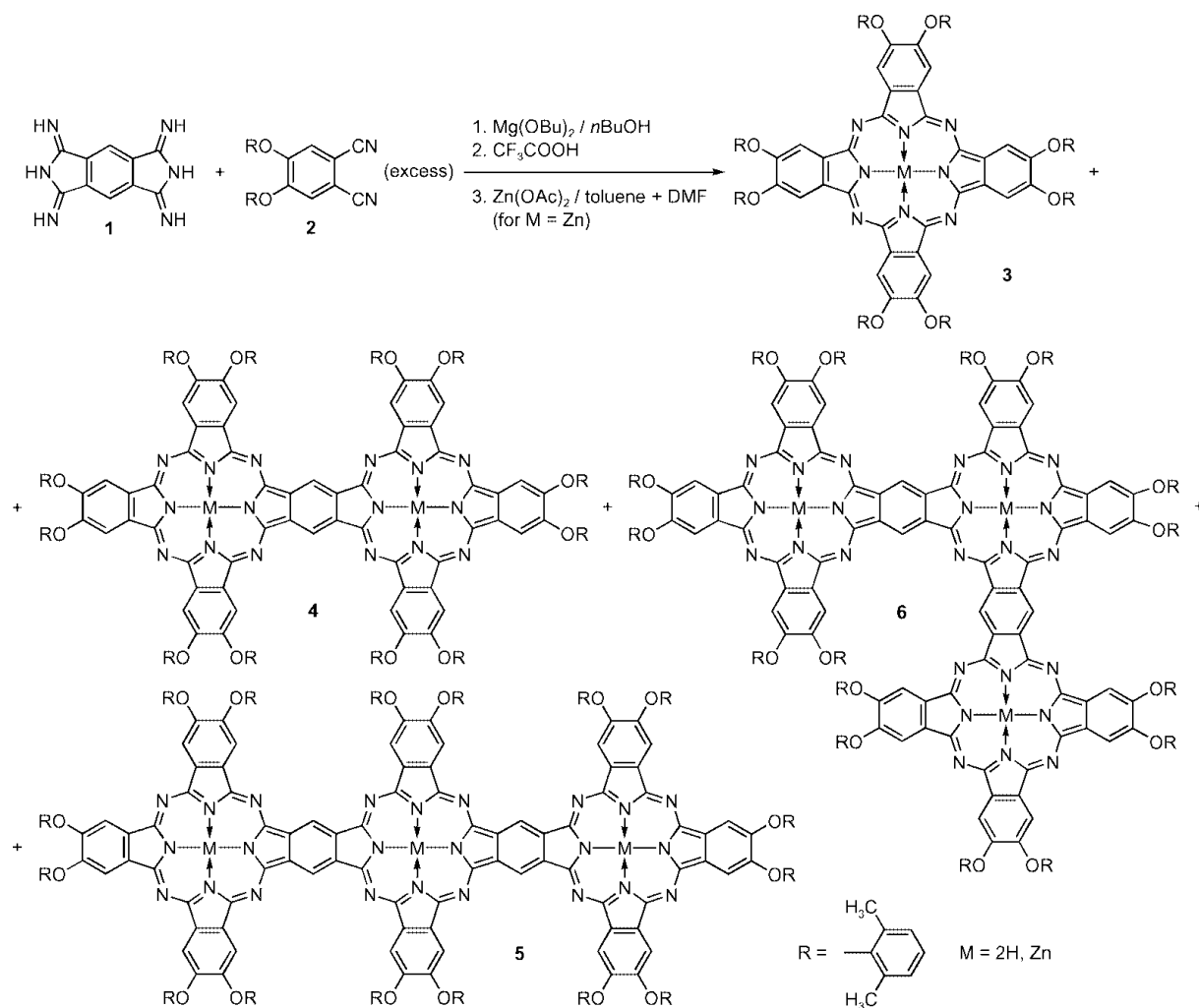
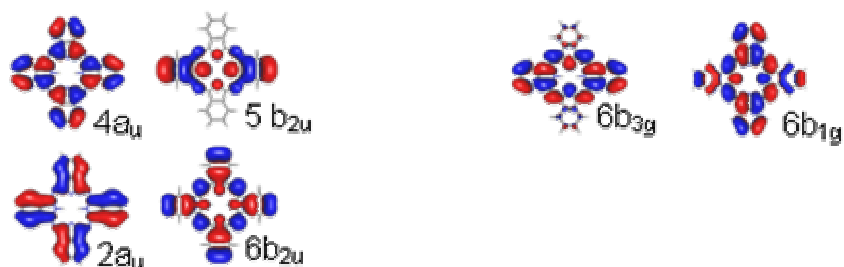


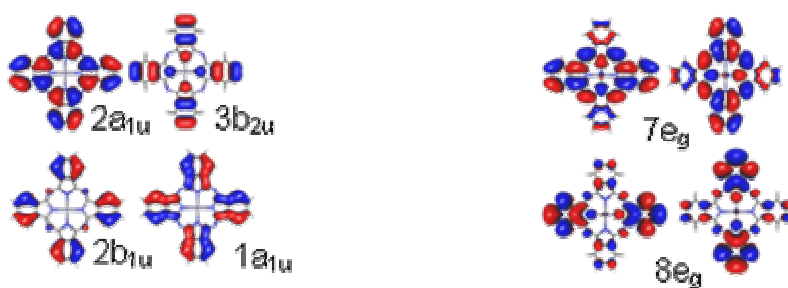
Abb. 64: Synthese der mononuklearen (3), annellierten dinuklearen (4) und trinuklearen linearen (5) und rechtwinkligen (6) Pc [9] .

Anhang C

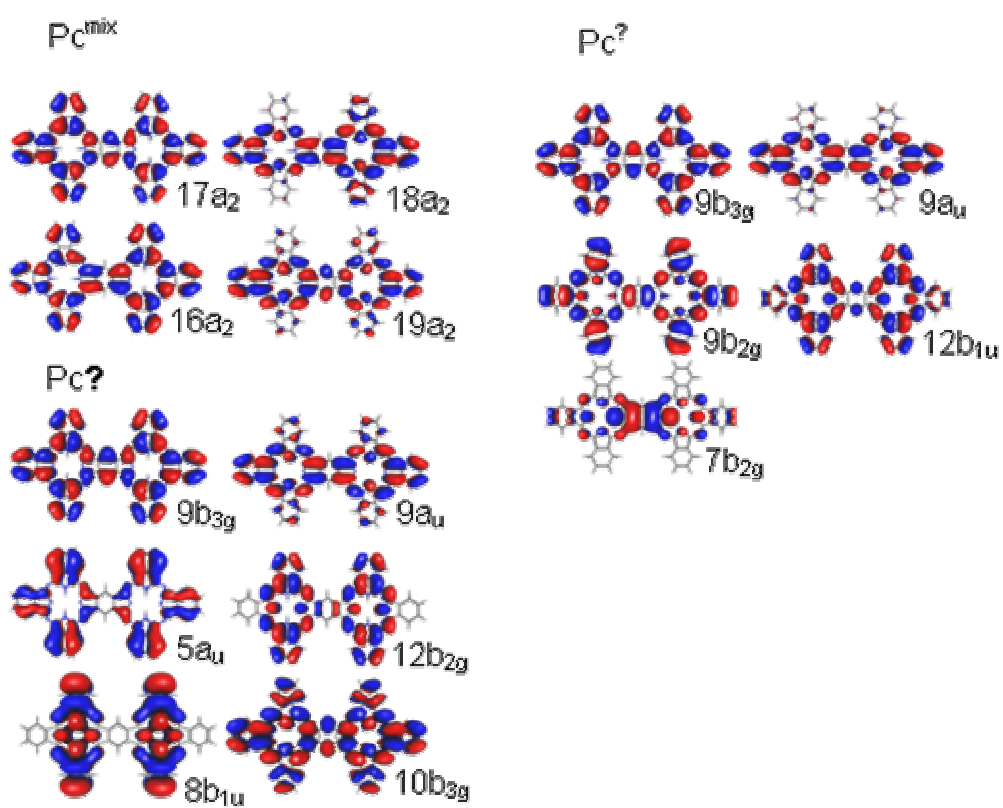
H₂Pc



ZnPc



H₂Pc- H₂Pc



ZnPc-ZnPc

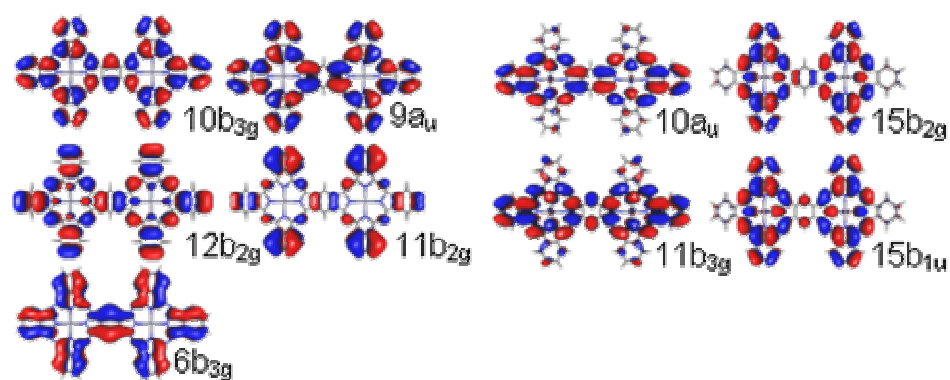


Abb. 65: Mit dem B-P86-Funktional berechnete Molekülorbitale von H_2Pc , ZnPc , $\text{H}_2\text{Pc-H}_2\text{Pc}$ (Pc^{mix} , Pc^{\parallel} , Pc^{\perp}) und ZnPc-ZnPc .

Anhang D

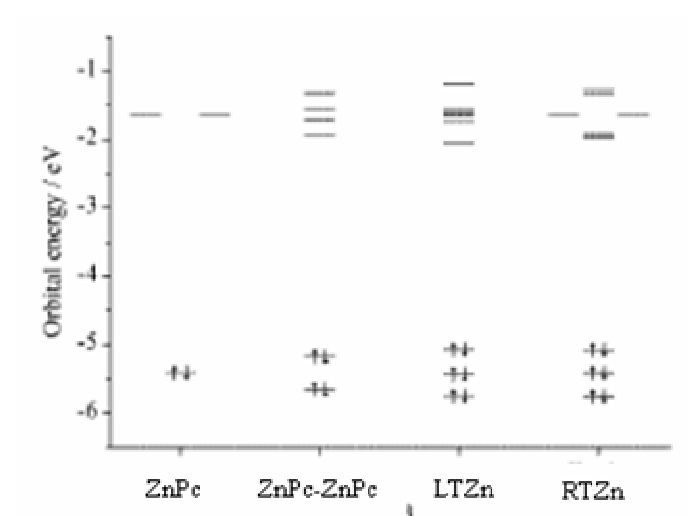


Abb. 66: Berechnete Orbital-Diagramme (ZINDO/sMethode) für ZnPc, ZnPc-ZnPc, LTZn und RTZn ohne Substituenten.

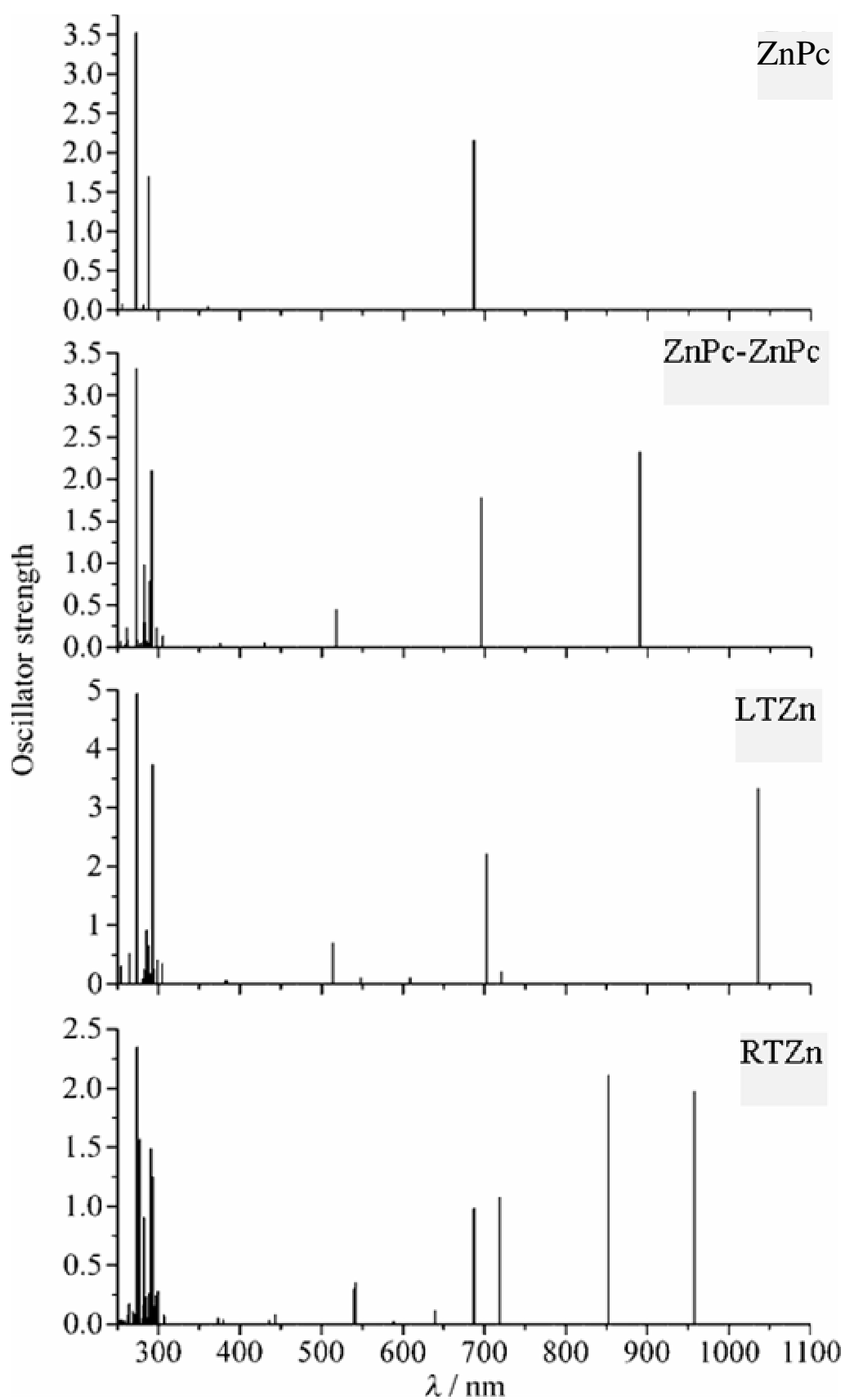


Abb. 67: Berechnete Absorptionsspektren (ZINDO/sMethode) für ZnPc, ZnPc-ZnPc, LTZn und RTZn ohne Substituenten.

Anhang E

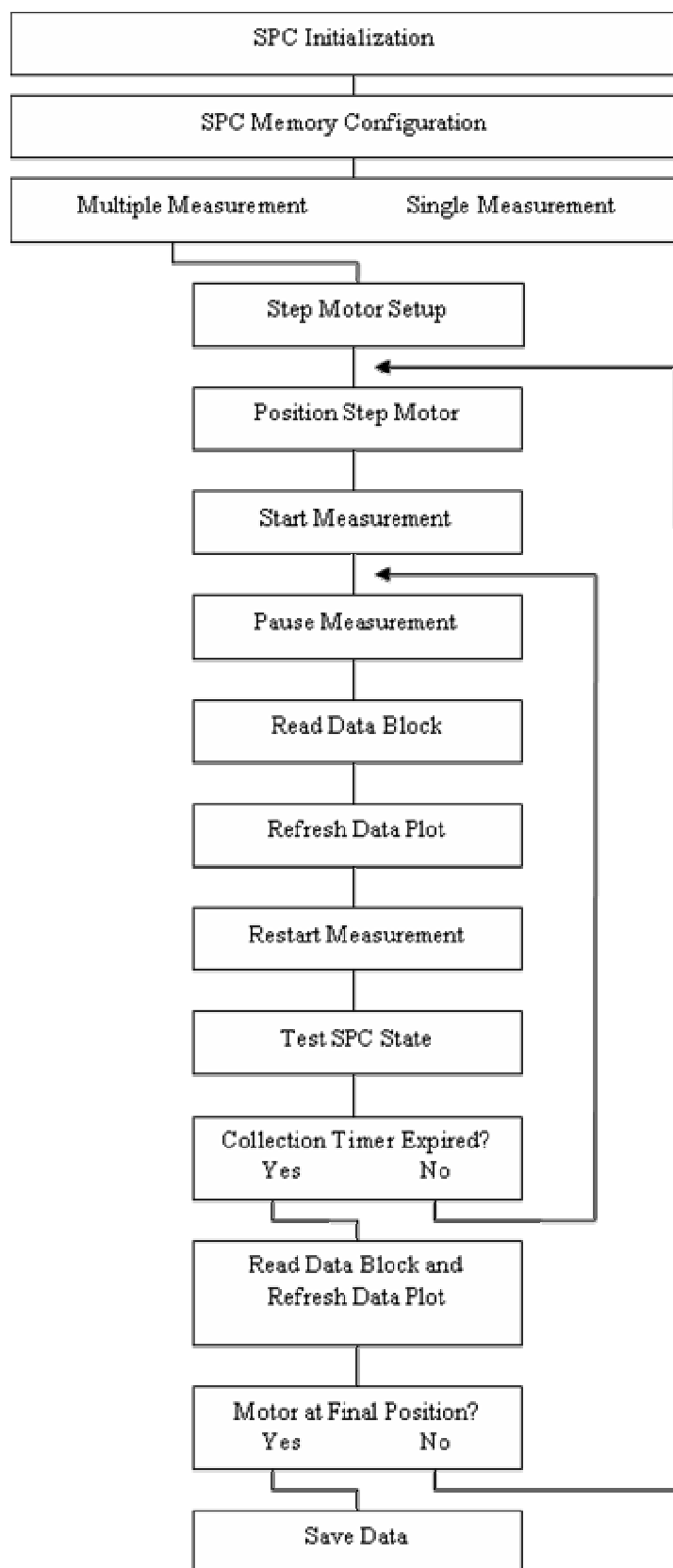


Abb. 68: Blockdiagramm des DAFS-Programms

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt zu haben. Ich habe mich anderwärts nicht um einen Doktorgrad beworben und besitze einen entsprechenden Doktorgrad nicht. Ich erkläre die Kenntnisnahme der dem Verfahren zugrund liegenden Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I der Humboldt-Universität zu Berlin.

Berlin, den 04. Juli 2008

Danksagung

Ich danke Frau Prof. Dr. **Beate Röder** für die Möglichkeit, an diesem interessanten und aktuellen Thema zu arbeiten, für die vielen fachlichen Anregungen und für das stete Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Sebastian Tannert, der mir nicht nur alles beigebracht hat, was ich über optische Spektroskopie weiß, sondern darüber hinaus ein guter Freund geworden ist.

Dr. **Eugeny Ermilov**, der stets auf all meine fachlichen Fragen eine Antwort parat hatte, mit dem ich aber auch über wichtige Themen wie Fußball reden konnte.

Frau Wöhlecke, die stets für ein fröhliches Miteinander in der Gruppe PBP gesorgt hat.

Dmitri Fix, der durch seinen Drang Auswerteroutinen ändern zu wollen, einige wichtige Anstöße für Verbesserungen bewirkt hat. Der Versuch das Wort Erdbeere „richtig“ aussprechen zu wollen, sorgte täglich für Heiterkeit.

Johannes Ostertag, der sich zum Experten für Kryostaten entwickelt hat und damit die Qualität der Tieftemperaturexperimente sehr verbesserte.

Dr. **Steffen Hackbarth**, **André Zeug**, **Lutz Jäger**, **Martin Regehly**, die bei Messungen immer hilfreich zur Seite standen, wenn es notwendig war.

Die Werkstatt, **Herr Stellenberg** und **Herr Lindenau** die stets mit Fachkenntnis, Logistik und Schnelligkeit viele meiner mechanischen und technischen Probleme gelöst haben.

Prof. Dr. **Dieter Wöhrle**, der mich durch sein großes Engagement und unglaubliches Arbeitspensum stets motivierte, die Arbeit immer weiter voranzutreiben.

Sergey Makarov, ohne dessen Synthesen diese spannende Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Prof. Dr. **Leticia Gonzáles** und Dr. **Inés Corral**, die mich durch die Ergebnisse ihrer Rechnungen ständig angetrieben haben meine Experimente zu verbessern.

Sebastian Komarnicki, der immer mehr Fragen hatte als ich Antworten geben konnte. Das zeichnet Freundschaft aus.

Patryk Kampe, der mich schon fast mein ganzes Leben begleitet und der trotz der räumlichen Trennung immer für mich da war, wenn ich ihn brauchte.

Sebastian Kampe, der durch die gemeinsamen Abende auf der Gästeliste für viel Spaß gesorgt hat, „von darausch“ danke.

Franziska Sauer (geb. Vetter), mit der ich viele schöne und legendäre Tapas-, Wein- und Bier-Abende verbracht habe.

Tobias Gleitsmann, der stets auf der anderen Seite des Landschaftsparks für einen netten Fußballabend bereit stand, auch wenn ich es zu selten genutzt habe.

Julia Kühnert, die in täglichen Chats aus 7800 km Entfernung immer wieder für gute Laune bei mir sorgte, wenn es nötig war.

Katharina, Goóke, Daniel und Ralle, die sich viel Zeit genommen haben, um diese Arbeit zu lesen.

Christine Both, die stets meine Launen ertragen hat und mich vor allem in schwierigen Phasen mit ihrer Liebe unterstützt hat.

Mama und Papa, die mich seit Jahren bedingungslos in allem unterstützen, was ich tue.

Opa Horst, der schon als Kind immer Herr Dr. zu mir sagte, aber eigentlich immer wollte, dass ich Apotheker werde.

Oma Elli und Oma Annemarie, die sich immer gefragt haben, was der Junge da eigentlich macht und trotzdem interessiert nachgefragt haben.

Mein Bruder Oli, Simone, Tante Hildegard und der ganze Rest der Familie, von denen mich jeder auf seine eigene Art und Weise unterstützt hat.